

mesyo

# Лакокрасочные материалы и их применение



19 MAR 1974

Государственная библиотека  
Киевская  
авиационный завод

1974

ИЗДАТЕЛЬСТВО • ХИМИЯ •





| Дата | Просмотрел<br>Ф. И. О.<br>Цех № телеф | Рекомендовано<br>Кому /Ф.И.О./<br>цех | Д л я:         |                   |                                    |                  |
|------|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------|-------------------|------------------------------------|------------------|
|      |                                       |                                       | Внедре-<br>ния | Ознаком-<br>ления | Необходимо<br>в повседн.<br>работе | На обу-<br>душее |
|      |                                       |                                       |                |                   |                                    |                  |



# Лакокрасочные материалы

и их  
применение



ОРГАН МИНИСТЕРСТВА  
ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР  
Журнал издается с 1960 года

ДВУХМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

## Лакокрасочные материалы и полупродукты

УДК 667.633.263.3:678.643'42'5:547.568.1

### Новые лакокрасочные материалы на основе полимеров бензилглицидилового эфира

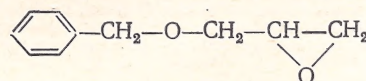
М. Ф. СОРОКИН, З. А. КОЧНОВА, Л. Г. ШОДЭ, Л. С. БОЙЦОВА,  
Т. Д. СОКОЛОВА  
(МХТИ им. Д. И. Менделеева)

В последние годы алкил- и арилглицидиловые эфиры стали применять в качестве активных разбавителей эпоксидных полимеров [1], а также для получения химстойких полиуретановых покрытий (Пк) [2, 3]. Однако в ряде случаев использование алкилглицидиловых эфиров как активных разбавителей не совсем удобно из-за их относительно высокой летучести в условиях пленкообразования, а арилглицидиловых эфиров — из-за образования Пк с повышенной жесткостью.

При создании полиуретановых Пк (в сочетании с толуилендиизоцианатом или «блокированным» уретаном на его основе) оптимальных механических свойств пленок удастся добиться лишь при

использовании сополимеров алкил- и арилглицидиловых эфиров.

В связи с изложенным нам казалось интересным использовать в качестве активного разбавителя эпоксидных полимеров, а также для получения гидроксилсодержащих простых полиэфиров, пригодных в качестве исходных материалов для получения полиуретанов, бензилглицидиловый эфир:



Мы полагали, что наличие жирноароматической бензильной группы в этом соединении даст нам воз-



возможность получить материалы, сочетающие в себе положительные свойства алкил- и арилглицидиловых эфиров.

Для исследования возможности получения полиуретановых Пк на основе полимеров бензилглицидилового эфира был синтезирован [2] ряд его полимеров (табл. 1), представляющих собой прозрачные желтые вязкие жидкости.

Таблица 1

| Номер полимера | Рецептура      |                       | Содержание ОН-групп, % | Мол. вес                                  |                                   |                                |
|----------------|----------------|-----------------------|------------------------|---|-----------------------------------|--------------------------------|
|                | Инициатор      | Инициатор: эфир, моли |                        | Найденно дифференциальной эбуллиометрией* | Рассчитано по содержанию ОН-групп | Рассчитано теоретически [2, 3] |
| 1              | Резорцин       | 1:3,3                 | 4,7                    | 610                                       | 725                               | 660                            |
| 2              | Этилендиамин   | 1:7                   | 5,6                    | 1100                                      | 1280                              | 1210                           |
| 3              | Этилендиамин   | 1:10                  | 4,0                    | —   | 1700                              | 1700                           |
| 4              | Триметилпропан | 1:3,3                 | 8,0                    | 590                                       | 630                               | 680                            |
| 5              | Триметилпропан | 1:7                   | 4,4                    | 1120                                      | 1160                              | 1226                           |

\* В качестве растворителя использовали хлороформ.

На основе этих полимеров были получены полиуретановые лаковые композиции. В качестве изоцианатного компонента в них были использованы толуилендиизоцианат ТДЦ и «блокированный» уретан из монофенилуретана толуилендиизоцианата и триметилпропана (БУ) [4]. Для получения Пк естественной сушки использовали также сополимер 2,4-ТДЦ и гексаметилендиизоцианата ГМДЦ—СП (молярное соотношение указанных выше изоцианатов 3:2, содержание изоцианатных групп 12,5%). Данные о рецептурах лаковых композиций, условиях отверждения и их свойствах приведены в табл. 2.

Таблица 2

| Номер композиции | Состав**    |                        |              | Режим отверждения* |          | Степень отверждения, % | Относительная твердость по М-3 |
|------------------|-------------|------------------------|--------------|--------------------|----------|------------------------|--------------------------------|
|                  | Полномер*** | Изоцианатный компонент | NCО:ОН (экв) | Температура, °С    | Время, ч |                        |                                |
| 1                | 4           | ТДЦ                    | 1,3:1        | 90                 | 2        | 94,3                   | 0,94                           |
| 2                | 5           | МФУ                    | 1,3:1        | 160                | 1        | 95,0                   | 0,84                           |
| 3                | 2           | ТДЦ                    | 1,3:1        | 90                 | 1        | 96,0                   | 0,98                           |
| 4                | 3           | БУ                     | 1,3:1        | 160                | 1        | 83,4                   | 0,98                           |
| 5                | 1           | БУ                     | 1,3:1        | 160                | 1        | 90,4                   | 0,92                           |
| 6                | 2           | СП                     | 1:1          | 20                 | 5 сут    | 90,0                   | 0,72                           |
| 7                | 4           | СП                     | 1:1          | 20                 | »        | 80,0                   | 0,70                           |
| 8                | 5           | СП                     | 1:1          | 20                 | »        | 80,0                   | 0,70                           |
| 9                | 3           | СП                     | 1:1          | 20                 | »        | 89,4                   | 0,70                           |

\* Во всех случаях прочность покрытий при ударе по У-2 составляла 50 кгс·см, при изгибе по ШГ—1 мм, адгезия методом решетчатого надреза (при зазоре 1 мм) 100%.

\*\* Лаковые композиции готовили 50%-ной концентрации. В качестве растворителей применяли этилацетат, циклогексанон, ксилол.

\*\*\* Номер полимера соответствует его порядковому номеру по табл. 1.

Пленки покрытий исключительно ровные, гладкие, с высоким блеском и по внешнему виду, а также механическим свойствам значительно превосходят ранее полученные полиуретановые Пк с применением гомополимеров алкил- и арилглици-

диловых эфиров. (Проведенные для сравнения испытания лаковых композиций на сополимере СП и полимерах фенилглицидилового эфира показали, что Пк на их основе имеют прочность при ударе лишь 2—10 кгс·см, при изгибе 15—20 мм).

Химическая стойкость полиуретановых Пк естественной сушки испытывалась в 30%-ных растворах NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, 10%-ном растворе HNO<sub>3</sub>, 2%-ном растворе щавелевой и уксусной кислот, 0,5%-ном растворе KMnO<sub>4</sub>, а также в дистиллированной воде. Для сравнения проводились испытания аналогичных полиуретановых композиций на основе сложных полиэфиров ПЭ-1066 и ПЭ-1067, выпускаемых промышленностью.

Испытания показали, что Пк на полимерах бензилглицидилового эфира значительно превосходят Пк, полученные с применением полиэфиров ПЭ-1066 и ПЭ-1067, особенно по стойкости к действию растворов NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и KMnO<sub>4</sub>. Так, например, Пк на основе синтезированных нами полимеров выдерживают действие этих растворов в среднем 5—9 мес и более, а Пк с полиэфирами ПЭ-1066 и ПЭ-1067 лишь 1—3 мес. Разработанные нами композиции позволили получить покрытия, стойкие к действию 3%-ных растворов NaOH и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 80°C в течение 200—250 ч и 50—150 ч. Защитное действие Пк на основе ПЭ-1066 и ПЭ-1067 не превышает 40 и 5 ч соответственно.

Кроме того, бензилглицидиловый эфир испытывался в качестве активного разбавителя в эпоксидных лаках без растворителей. Лаковые композиции получали на основе смолы Э-40. Бензилглицидиловый эфир вводили в композиции с таким расчетом, чтобы на один эпокси-эквивалент Э-40 приходилось 0,5—1,0 моль эфира. Композиции горячей сушки (130°C, 3 ч) получали с отвердителем ПО-201, естественной сушки—ПО-300 (с добавлением ДМР-30). Лаки имели превосходный розлив, а Пк на их основе отличались высоким блеском и хорошими физико-механическими свойствами: прочность при ударе 40—50 кгс·см, при изгибе 1—5 мм, относительная твердость 0,75—0,80, адгезия по методу решетчатого надреза—100% (при зазоре 1 мм).

Химическую стойкость Пк на основе эпоксидных лаков без растворителей испытывали в тех же средах, что и полиуретановые лаки (см. выше). В табл. 3 приведены некоторые данные о химической стойкости Пк эпоксидными лаками на смоле Э-40 и бензилглицидиловом эфире.

Таблица 3

| Агрессивная среда                  | Температура отверждения, °С | Стойкость покрытия, мес | Агрессивная среда                | Температура отверждения, °С | Стойкость покрытия, мес |
|------------------------------------|-----------------------------|-------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| 30%-ный раствор NaOH               | 130<br>20                   | 10<br>5                 | 2%-ный раствор кислот уксусной   | 130<br>20                   | 2<br>18                 |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>     | 130<br>20                   | 7<br>3                  | щавелевой                        | 130<br>20                   | 6<br>5                  |
| HCl                                | 130<br>20                   | 2<br>5                  | 10%-ный раствор HNO <sub>3</sub> | 130<br>20                   | 10<br>3                 |
| 0,5%-ный раствор KMnO <sub>4</sub> | 130<br>20                   | 7<br>5                  | H <sub>2</sub> O (дист.)         | 130<br>20                   | 7<br>1                  |



Нами был отработан технологический процесс синтеза бензилглицидилового эфира. В литературе описаны различные способы его получения [5—8]. На наш взгляд, наиболее удобен двухстадийный способ синтеза из эпихлоргидрина и бензилового спирта (через бензиловый эфир  $\alpha$ -монохлоргидрина глицерина). По этому способу синтез бензилового эфира  $\alpha$ -монохлоргидрина глицерина проводится в кислой среде, а дегидрохлорирование — едким натром (в твердом виде или в виде водного раствора). Мы проводили дегидрохлорирование водными растворами NaOH.

Было исследовано влияние температуры, соотношения исходных веществ, а также типа и количества катализатора на скорость реакции эпихлоргидрина с бензиловым спиртом и выход бензилового эфира  $\alpha$ -монохлоргидрина глицерина (табл. 4). Кроме того, изучалось влияние температуры, соотношения реагентов и концентрации раствора щелочи на реакцию дегидрохлорирования бензилового эфира  $\alpha$ -монохлоргидрина глицерина.

Таблица 4

| Катализатор                    |               | Температура, °C | Спирт:эпихлоргидрин, моли | Практический выход*, % |
|--------------------------------|---------------|-----------------|---------------------------|------------------------|
| Тип                            | Количество, % |                 |                           |                        |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,50          | 20              | 3:1                       | 40,4                   |
|                                | 1,50          | 40              | 3:1                       | 50,6                   |
|                                | 1,50          | 60              | 3:1                       | 62,5                   |
| SnCl <sub>4</sub>              | 0,50          | 20              | 3:1                       | 43,4                   |
|                                | 0,50          | 40              | 3:1                       | 74,6                   |
|                                | 0,50          | 60              | 3:1                       | 79,1                   |
|                                | 0,25          | 40              | 3:1                       | 80,6                   |
|                                | 1,00          | 40              | 3:1                       | 61,1                   |
|                                | 0,50          | 40              | 4:1                       | 76,6                   |
|                                | 0,50          | 40              | 2:1                       | 72,0                   |

\* Выход во всех случаях определяли по количеству полученного после перегонки продукта при максимальной для данного опыта степени завершенности реакции.

На основании проведенных исследований были установлены оптимальные условия проведения каждой стадии процесса. Для первой стадии — катализатор SnCl<sub>4</sub> (0,25% от массы реагентов); температура 60°C; соотношение (моли) спирт:эпихлоргидрин от 2:1 до 3:1 (эпихлоргидрин посте-

пенно прикапывали к спирту, в который предварительно вводили катализатор). Для второй стадии — температура 20°C; концентрация NaOH — 20%; соотношение (моли) хлоргидрин:щелочь 1:1,1 (раствор щелочи постепенно прикапывается к хлоргидрину). Зависимость выхода бензилглицидилового эфира от условий проведения реакции показана в табл. 5.

Таблица 5

| NaOH, % | Хлоргидрин:NaOH, моли | Температура, °C | Практический выход, % |
|---------|-----------------------|-----------------|-----------------------|
| 20      | 1,1                   | 20              | 58,5                  |
| 20      | 1,5                   | 20              | 50,0                  |
| 30      | 1,1                   | 20              | 52,0                  |
| 20      | 1,1                   | 30              | 48,2                  |

Таким образом, проведенные исследования показали, что использование полимеров бензилглицидилового эфира в полиуретановых композициях позволяет получать покрытия, значительно превосходящие по свойствам Пк с применением полиэфиров ПЭ-1066 и ПЭ-1067, особенно по химической стойкости. Покрытия на основе эпоксидных лаков без растворителей с бензилглицидиловым эфиром в качестве активного разбавителя характеризуются высоким защитным действием.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сорокин М. Ф., Ангарская Э. Я., Лялюшко К. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1963, № 2, с. 1—6.
2. Сорокин М. Ф., Кочнова З. А., Коркишко Ж. Т. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1964, № 2, с. 7—10.
3. Сорокин М. Ф., Коркишко Ж. Т., Кочнова З. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1964, № 5, с. 1—5.
4. Кочнова З. А., Сорокин М. Ф. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1965, № 6, с. 1—6.
5. Jahn H. Plaste u. Kautschuk, 1959, Bd. 6, Nr 12, S. 583.
6. Мощинская Н. К., Чижев Г. К., Вишневецкий В. М. ЖОХ, 1967, т. 3, № 1, с. 74.
7. Vason J. R., Collis M. J. Chem. a. Ind., 1971, No 8, p. 930.
8. Пономарев Ф. Г. В кн.: Труды Воронежского Гос. Университета, 1956, т. 40, с. 151.



## Получение фосфатно-грунтовочных покрытий термоосаждением

Г. М. ГЛАЗЕР, И. С. ОХРИМЕНКО, В. В. ВЕРХОЛАНЦЕВ  
(ЛТИ им. Ленсовета)

Ранее\* сообщалось о термосенсибилизированных латексных композициях, предназначенных для одновременного формирования фосфатного и полимерного слоев на нагретой стальной подложке. Ниже рассматриваются некоторые закономерности формирования фосфатно-грунтовочных покрытий.

Взвешенные стальные цилиндрические стержни диаметром 20 и высотой 90 мм, тщательно обезжиренные, нагревали в термостате до температуры в пределах 100—180 °C ( $\pm 1$  °C) и погружали в термосенсибилизированную композицию, термостатированную в пределах 20—40 °C. Пленкообразующей основой служил латекс СКН-401ГП, дополнительно стабилизированный ОП-7 и сенсибилизированный монофосфатом цинка (МФЦ). Длительность осаждения составляла 10 мин (основная часть осадка образовывалась за первые 0,5—2 мин). Далее стержни извлекали, промывали водой (20 °C), сушили при 80 °C 1 ч, а затем взвешивали. Стержни с высушенным полимерным покрытием погружали на 12 ч в ксилол, набухшие пленки удаляли, стержни снова взвешивали, после чего по разности определяли массу полимерной пленки и фосфатного слоя.

Методика оценки температуры начала коагуляции ( $t_{н.к.}$ ) и полной коагуляции ( $t_{п.к.}$ ) описана ранее\*.

Нами было установлено\*, что в зависимости от соотношения компонентов такой латексной композиции (ТЛК) имеются три типа зависимости выхода полимерного осадка от температуры нагрева подложки (т. е. от интенсивности термокоагуляции), показанные на рис. 1. В случае устойчивых ТЛК, характеризующихся высокими значениями температур коагуляции и содержащих умеренные количества МФЦ и более 7% от массы полимера ОП-7, наблюдается закономерный рост вы-

хода осадка с повышением температуры нагрева подложки — рис. 1, а. При повышении концентрации МФЦ и уменьшении содержания ОП-7 температура коагуляции понижается, и та же зависимость имеет максимум при температуре нагрева подложки 140 °C (рис. 1, б); при 160—180 °C осадок на подложке в ряде случаев вообще не образуется, однако в ванне, как было установлено, быстро накапливается коагулом (в виде рыхлой массы). Наконец, при некоторой промежуточной устойчивости ТЛК получены кривые, являющиеся сочетанием обоих типов зависимостей массы осадка от интенсивности теплового воздействия (рис. 1, в).

Из приведенных данных следует, что количество осажденного на нагретой подложке полимера увеличивается с понижением устойчивости композиции; при повышении интенсивности термического воздействия (увеличении разности температур между ТЛК и подложкой) возрастание массы полимерного осадка наблюдается лишь при использовании высокоустойчивых композиций. В малоустойчивых композициях при нагревании подложки до 160—180 °C образуется неадгезированный осадок (накапливающийся в ванне в форме коагулома); вероятно, это является следствием вскипания воды вблизи подложки, нагретой до указанной температуры. Это подтверждается тем фактом, что пленки, полученные на подложке с температурой 160—180 °C из высокоустойчивых ТЛК, часто имеют хорошо различимые дефекты в виде «губчатости».

Зависимость массы фосфатного слоя от температуры подложки приведена на рис. 2. Здесь наблюдается закономерность, похожая на отмеченную выше для образования полимерного слоя. Кроме того, практически во всех случаях масса фосфатно-

\* Верхоланцев В. В. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1973, № 6, с. 11—13.

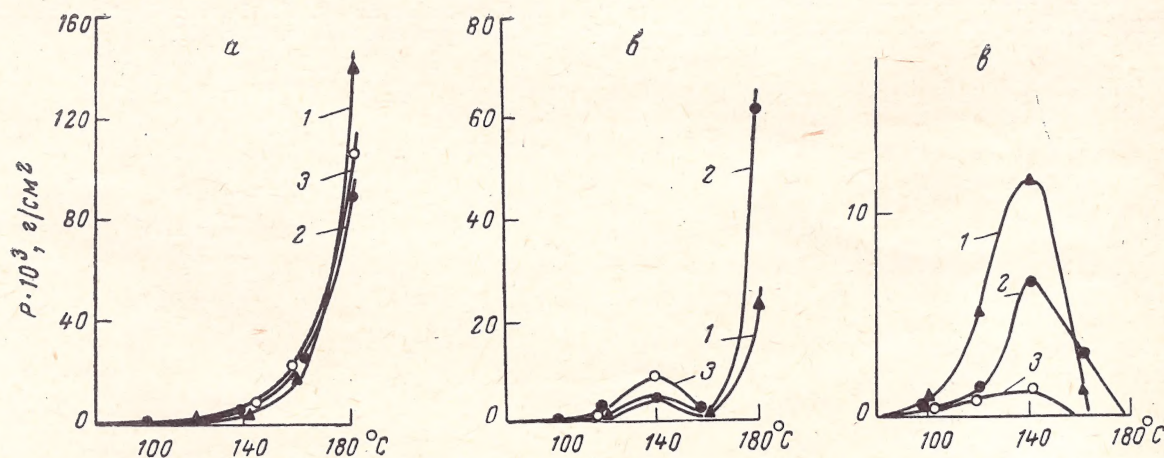


Рис. 1. Зависимость массы полимерного осадка ( $P$ ) от температуры подложки при содержании полимера в ТЛК 124 г/л, температуре в ванне 20 °C (1), 30 °C (2) и 40 °C (3) и концентрациях МФЦ и ОП-7 (в скобках указаны  $t_{н.к.}$  и  $t_{п.к.}$ ):

а — 18 г/л, 7% от массы полимера (58 °C, 69 °C); б — 31 г/л, 7% от массы полимера (57 °C, 66 °C); в — 31 г/л, 5% от массы полимера (51 °C, 60 °C).



38

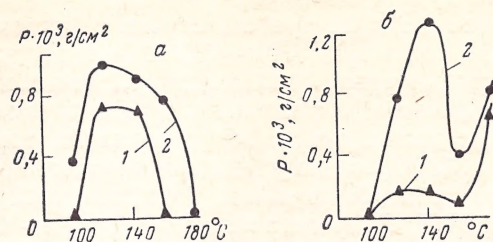


Рис. 2. Зависимость массы фосфатного слоя ( $P$ ) от температуры подложки при температуре в ванне 20°C (1) и 30°C (2) и содержании компонентов (СКН-401ГП, МФЦ и ОП-7 соответственно):

а — 124 г/л, 31 г/л и 7% от массы полимера; б — 46 г/л, 11 г/л и 7% от массы полимера.

го слоя (на единицу поверхности) коррелирует с массой полимерного осадка. Отсюда можно заключить, что значительная часть фосфатного слоя образуется не в процессе термоосаждения полимера, а впоследствии (в основном, вероятно, при 80°-ной сушке) из тех количеств фосфатирующей соли, ко-

торые остаются в оводненном полимерном осадке. Максимум формирования фосфатного слоя приходится также на 130—140°C и достигает 1—1,2 мг/см², что соответствует обычным толщинам при бондеризации.

Было установлено, что масса фосфатного слоя также коррелирует с относительной концентрацией монофосфат цинка: пленкообразователь, а не с абсолютной концентрацией монофосфата цинка. Оптимальным оказалось соотношение (по массе) 1:4.

Таким образом, оптимальным режимом и составом для получения грунтовочно-фосфатных покрытий из ТЛК на основе СКН-401ГП являются: температура нагрева подложки 140°C; температура ванны 20°C; концентрация СКН-401ГП — 120 г/л; концентрация монофосфата цинка — 30 г/л и ОП-7 — 5% от массы СКН-401ГП (6 г/л). При этом были получены пленки толщиной до 100 мкм с прочностью при изгибе 1 мм (по ШГ), твердостью 0,1 по М-2 и высокой адгезией (100% по ГОСТ 15140—59).

УДК 661.851.3:546.815

## Получение сурика из свинцового порошка

Э. М. ДРАГУЛИН, Л. Н. ИОФЕ, А. Н. НОВОСЕЛОВА

(Ленфилиал ГИПИ ЛКП)

В настоящее время наиболее распространенным способом получения свинцового сурика является окисление глета-полуфабриката, получаемого путем термического окисления расплава свинца кислородом воздуха. По химическому составу глет-полуфабрикат представляет собой систему, состоящую из металлического свинца и его окиси ромбической модификации, причем содержание  $PbO$ , как правило, составляет не менее 80%.

В аккумуляторной промышленности широко применяется свинцовый порошок, который по химическому составу близок к глету-полуфабрикату, но получается путем механо-химического окисления свинца в процессе размола. Окись свинца в свинцовом порошке находится в тетрагональной модификации; содержание ее составляет не менее 65%.

Известно [1], что благодаря механическому воздействию при размолу кристаллическая решетка твердых тел деформируется, возникают дефекты различного вида, что приводит к повышению химической активности вещества. Представляло интерес сопоставить поведение свинцового порошка и глета при термическом окислении.

Окисление проводили в муфельной печи в изотермических условиях при толщине реакционного слоя 1 см. Нами установлено, что при 445°C скорость окисления глета максимальна. Сравнение кинетики окисления образцов свинцового порошка (69%  $PbO$ ) и глета (92,0%  $PbO$ ), изученной при 445°C (рис. 1), показывает, что в свинцовом порошке образование сурика, несмотря на большее содержание металлического свинца и меньшую дис-

персность, наблюдается через 1 ч после начала окисления образца, а у глета — через 2 ч. Для получения товарного продукта, содержащего 80% сурика, окисление свинцового порошка необходимо проводить в течение 3 ч, а глета — 12 ч.

Таким образом, свинцовый порошок более склонен к окислению, вследствие чего он может служить перспективным исходным материалом [2] для получения свинцового сурика и исследование процесса его термического окисления представляет практический интерес.

На рис. 2 приведены дериватограммы образцов глета и свинцового порошка, снятые на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдеи в интервале 20—480°C со скоростью нагревания

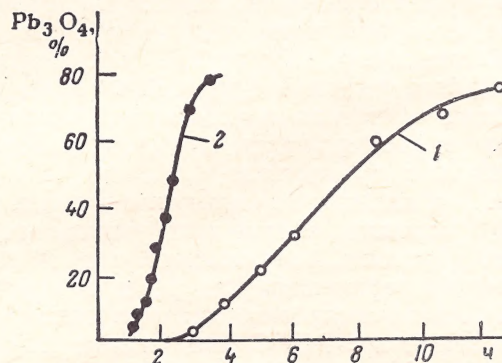


Рис. 1. Кинетика окисления глета-полуфабриката (1) и свинцового порошка (2) при 445°C.



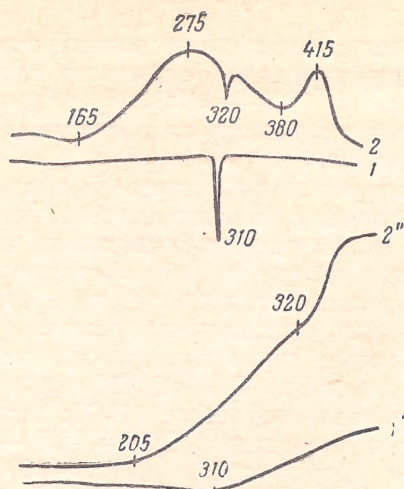


Рис. 2. Дериватограммы глета-полуфабриката (1) и свинцового порошка (2); 1'', 2'' — кривые изменения массы.

1 град/мин (навеска 2 г) с использованием в качестве эталона прокаленной окиси алюминия. Эндотермический эффект (кр. 1 и 2), отмеченный на обоих образцах в области 310—320°C, связан с плавлением свинца. Характерно, что для глета иные тепловые эффекты отсутствуют. По кривой изменения массы (кр. 1'') можно видеть, что после плавления свинца (310°C) начинается его окисление, которое идет с такой малой скоростью ( $1,4 \cdot 10^{-6}$  моль/г·с), что перегрев образца по сравнению с эталоном практически не регистрируется. В случае же свинцового порошка (кр. 2) отмечаются два значительных тепловых эффекта с максимумами при 275 и 415°C, отвечающие окислению свинца и окиси. Окисление свинца в порошке начинается при 200°C и имеет среднюю скорость в интервале 200—380°C  $8,7 \cdot 10^{-6}$  моль/г·с, т. е. в 6 раз выше, чем в глете. Интенсивное окисление окиси начинается при 380°C.

Сравнение химического состава образцов, окисленных в процессе дериватографического исследования, показало, что в случае глета содержание окиси возросло с 92 до 97%, а у свинцового порошка не только прошел полностью процесс окисления свинца, но и в значительной степени процесс образования сурика, содержание которого составило 83%.

Таким образом, окисление свинцового порошка проходит в области более низких температур и сопровождается большими тепловыми эффектами, чем окисление глета. Последнее обстоятельство требует особого внимания при выборе температурного режима окисления свинцового порошка, особенно при увеличении массы окисляемого материала и толщины слоя порошка.

На рис. 3 приведены кривые кинетики окисления свинцового порошка, снятые при постоянных температурах (толщина реакционного слоя 4 см), с периодическим перемешиванием через 30 мин. Наименее интенсивно и глубоко окисление свинца (рис. 3, а) происходит при 240°C (содержание свинца не падает ниже 12% даже после 6 ч окисления), а свинцовый сурик вообще не образуется. Наиболее глубокое окисление свинца наблюдается при 430°C.

Содержание металла в этом случае снижается до 1%, тогда как при 330 и 400°C — лишь до 3%. Рентгеноструктурный анализ показал, что к моменту начала реакции образования сурика в промежуточных продуктах окисления свинцового порошка при 430 и 330°C окись свинца присутствует соответственно в ромбической и тетрагональной формах, а при 400°C представляет собой смесь этих модификаций. Причиной наличия в порошке  $PbO_{ромб}$  является, вероятно, перегрев материала выше температуры фазового превращения  $PbO_{тетр} \rightarrow PbO_{ромб}$  (489°C) за счет теплового эффекта реакции окисления свинца [4]. Сравнение кинетических кривых окисления окиси свинца, контролируемого по изменению содержания  $Pb_3O_4$ , свидетельствует о наиболее интенсивном образовании сурика при 400°C. Температура 330°C недостаточна для обеспечения интенсивного протекания процесса, а замедление реакции при 430°C обуславливается, по нашему мнению, превращением  $PbO_{тетр}$  в малоактивную ромбическую [3].

Образование  $Pb_{ромб}$  в процессе окисления свинцового порошка всегда сопровождается частичным выплавлением металлического свинца, что приводит

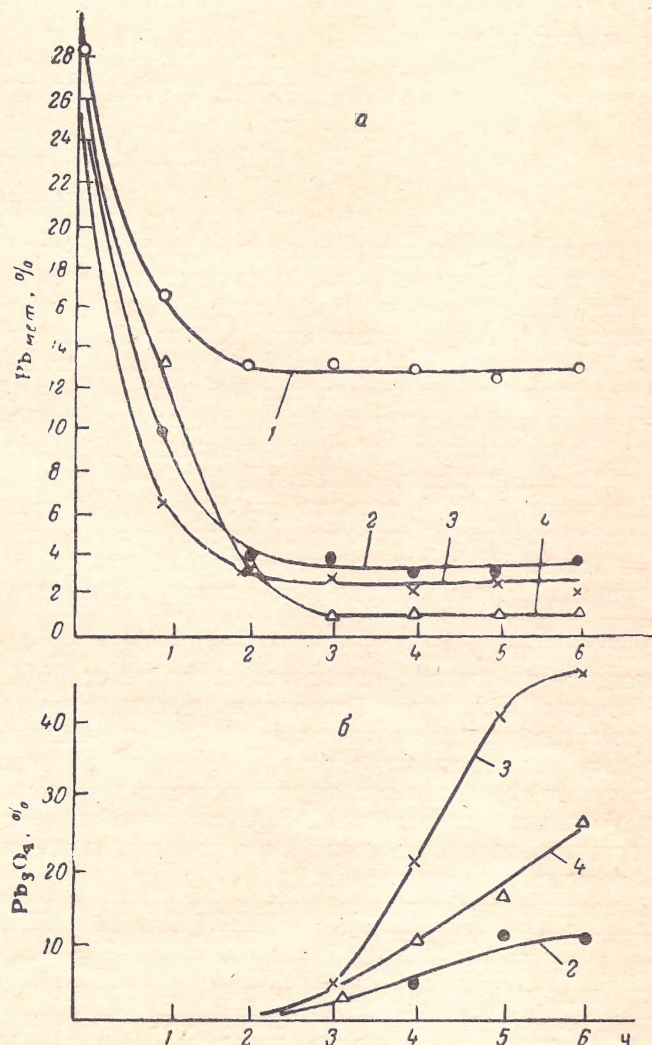


Рис. 3. Изменение содержания  $Pb_{мет.}$  (а) и  $Pb_3O_4$  (б) в процессе окисления свинцового порошка при 240°C (1), 330°C (2), 400°C (3) и 430°C (4).



к нарушению однородности продукта. В связи с этим для обеспечения образования однородного продукта термическое окисление свинцового порошка целесообразно проводить по ступенчатому температурному режиму, осуществляя сначала процесс окисления свинца, а затем окиси. В отсутствие принудительной подачи воздуха для окисления свинца оптимальным является интервал 300—330 °С. Повышение температуры, необходимое для получения свинцового сурика, следует осуществлять не ранее того момента, когда содержание металлического

свинца снизится до 3—5%. В противном случае в результате резкого выделения тепла происходит образование ромбической окиси и выплавление металлического свинца.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ходаков Г. С. Физика измельчения. М., «Наука», 1972. 307 с.
2. Holub Z. Chem. Listy, 1970, v. 64, No 10, p. 1009—1029.
3. Памфилов А. В., Иванчева Е. Г., Петраш А. А. ЖПХ, 1936, т. 9, вып. 11, с. 2030—2038.

УДК 667.612.64:678.764.43+547.288

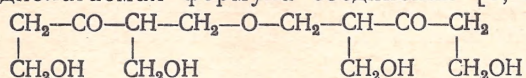
## Пленкообразующие свойства водорастворимой системы акриловый сополимер—ацетонформальдегидный олигомер

М. И. АРХИПОВ, Т. Г. ПАВЛЕНКОВА, Н. В. МАРАДУЛИНА

(Ивановский химико-технологический институт)

Водорастворимый ацетонформальдегидный олигомер (АЦФ) получают на опытной установке Владимирского научно-исследовательского института (ВНИИСС). По внешнему виду это светлая, прозрачная, вязкая жидкость с концентрацией 88,5—92,0%. С водой смешивается во всех отношениях.

Предполагаемая формула соединения [1, 2].



В качестве второго компонента был использован тройной сополимер акриловой кислоты (АК), метилметакрилата (ММА) и бутилакрилата (БА), полученный по методу [3] — АК:ММА:БА=10:50:40 (%). Использовался 18±2%-ный раствор сополимера в воде; растворимость в воде достигалась путем нейтрализации карбоксильных групп диэтиламином.

Водоразбавляемую композицию готовили простым смешением водных растворов сополимеров и АЦФ при весовом соотношении 1:1 (в расчете на сухой остаток) при энергичном перемешивании. В этом случае ОН-группы содержатся в большом избытке по сравнению с карбоксильными (ОН/СООН≈10:1). Предварительно были установлены условия совместимости составных частей лака.

Формирование пленки происходило при 100—170 °С. Во избежание образования пузырей покрытие (Пк) предварительно выдерживали в течение 10 мин при 80 °С. В процессе пленкообразования определяли (рис. 1) твердость и содержание полимера трехмерного строения (экстрагированием ацетоном в аппарате Сокслета в течение 6 ч.). Пленки, отвержденные при 150 и 170 °С, обладают не только высокой твердостью, но и эластичностью (1 мм), прочностью при ударе (50 кгс·см), водостойкостью и хорошей адгезией.

Процесс пленкообразования сопровождается химическими превращениями — взаимодействием карбоксильных групп акрилового сополимера с ОН-группами АЦФ. По изменению массы установлено изменение содержания акрилового сополимера и АЦФ в пленке (см. таблицу). Это объясняется, вероятно, тем, что наряду с взаимодействием указанных функциональных групп АЦФ способен к дегидратации и отщеплению формальдегида при повышенных температурах [1].

На рис. 2 приведены результаты изменения кислотных чисел в процессе пленкообразования, определение которых проводилось следующим образом:

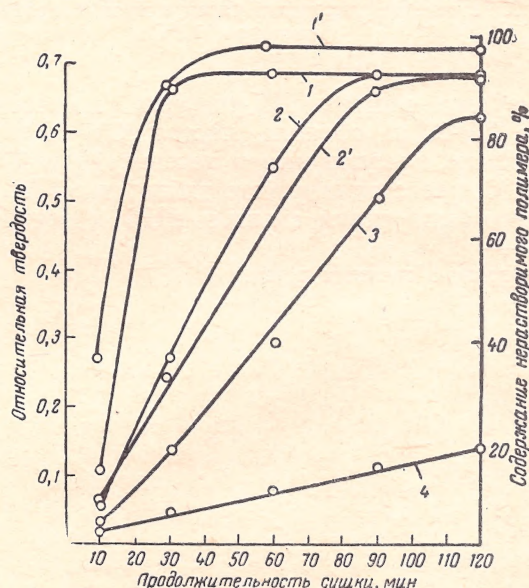


Рис. 1. Зависимость относительной твердости (1—4) и содержания нерастворимого полимера (1', 2') от продолжительности сушки и температуры (1, 1' — 170 °С; 2, 2' — 150 °С; 3 — 130 °С; 4 — 100 °С).



| Номер опыта | Продолжительность сушки (170 °С), мин | Навеска до сушки, г | Сухой остаток в пленке*, г | Масса пленки после сушки, г | Убыль массы, % | Убыль массы (%) за счет |                    |                                 | Состав пленки после сушки, % |       |
|-------------|---------------------------------------|---------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------|-------------------------|--------------------|---------------------------------|------------------------------|-------|
|             |                                       |                     |                            |                             |                | эфирообразования        | дегидратации АЦФ** | выделения $\text{CH}_2\text{O}$ | Акриловый сополимер          | АЦФ   |
| 1           | 5                                     | 1,0242              | 0,3011                     | 0,2740                      | 9,00           | 0,02                    | 8,98               | —                               | 54,92                        | 45,08 |
| 2           | 10                                    | 1,3474              | 0,3961                     | 0,3123                      | 21,16          | 0,24                    | 12,94              | 7,98                            | 63,11                        | 36,89 |
| 3           | 20                                    | 1,3474              | 0,3961                     | 0,2973                      | 24,94          | 0,32                    |                    | 11,68                           | 66,19                        | 33,81 |
| 4           | 30                                    | 0,5937              | 0,1745                     | 0,1204                      | 31,00          | 0,42                    |                    | 17,64                           | 71,86                        | 28,14 |
| 5           | 60                                    | 1,3421              | 0,3946                     | 0,2722                      | 31,00          | 0,42                    |                    | 17,64                           | 71,86                        | 28,14 |
| 6           | 90                                    | 0,6800              | 0,1999                     | 0,1380                      | 31,00          | 0,42                    |                    | 17,64                           | 71,86                        | 28,14 |

\* Сухой остаток композиции 29,4%.

\*\* В расчете на отщепление максимального количества воды ( $4\text{H}_2\text{O}$ ) в соответствии с составом АЦФ без учета эфирообразования.

пленки выдерживали в течение 3 ч\* в титрованном растворе щелочи, а затем избыток щелочи оттитровывали кислотой. Кислотные числа пленки рассчитывали на сополимер с учетом изменения ее состава. В течение первых 30 мин процесс пленкообразования сопровождался резким снижением кислотного числа, после чего оно остается примерно постоянным. За указанное время в реакцию вступает ~37% карбоксильных групп.

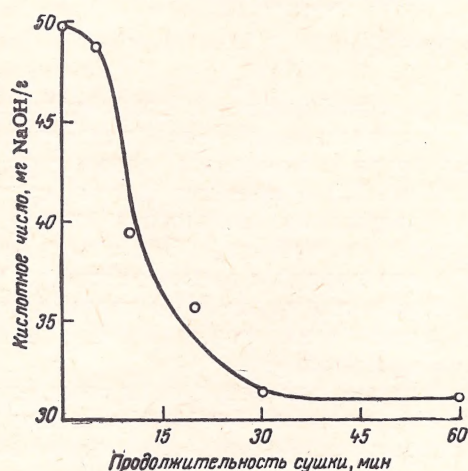


Рис. 2. Изменение кислотных чисел пленок в процессе сушки при 170 °С.

Кроме того, снимали ИК-спектры на спектрофотометре UR-20 в области частот 900—3900  $\text{см}^{-1}$ . Пленки лака, высушенные в течение 10 и 60 мин при 170 °С, прессовали в виде таблеток с КВг. Для сравнения были сняты спектры АЦФ и пленок со-

полимера, высушенного при 170 °С за 60 мин. Образцы АЦФ готовили в виде пленок из 2%-ных ацетоновых растворов и подсушивали в вакууме.

В спектре после 10 мин сушки сохраняются полосы с частотой 3480  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания гидроксильных групп [4, с. 137—142; 232, 239]) и 1725  $\text{см}^{-1}$  (колебания С-О карбоксильных групп [4; 5, с. 38—47]); последняя раздваивается и более отчетливо виден пик в области 1750  $\text{см}^{-1}$ ; характеризующий сложноэфирные группировки. В спектре видна и полоса 1050  $\text{см}^{-1}$ , обусловленная деформационными колебаниями  $\text{CH}_2\text{OH}$ -групп [4; 5; 6, с. 38]. Следовательно, за 10 мин сушки функциональные группы расходятся не полностью, часть их остается в свободном состоянии. После формирования пленки в течение 60 мин резко снижается интенсивность полосы в области 3480  $\text{см}^{-1}$  и исчезает полоса с частотой 1050  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует о взаимодействии функциональных групп в процессе сушки.

Таким образом, для расширения ассортимента водорастворимых материалов целесообразно продолжить исследования по разработке рецептур новых материалов на основе предложенной композиции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бородкина Н. И. Диссертация, Ивановский химико-технологический ин-т, 1968.
2. Архипов М. И. и др. Изв. ВУЗ СССР, Химия и химическая технология, 1970, т. 13, № 4, с. 576—579.
3. Балашов А. В., Архипов М. И., Ханаева Т. Н. Изв. ВУЗ, Химия и химическая технология, 1972, т. 15, № 8, с. 1212—1216.
4. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. Издательство, 1963. 590 с.
5. Дайер Д. Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений. М., «Химия», 1970. 163 с.
6. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., «Мир», 1965. 216 с.

\* Установлено опытным путем.



# Влияние примесного хлора в $TiO_2$ на атмосферостойкость пигментированных покрытий

Н. Н. СТРЕМИЛОВА, А. И. КОЛОМОЕЦ, В. В. НЕРУБАЩЕНКО,  
Т. А. ЕРМОЛАЕВА, Р. М. ПОГРАНИЧНАЯ, Л. П. СОКОЛОВА

(Институт титана, Запорожье; ГИПИ ЛКП)

Нами изучено влияние сорбированного хлора на атмосферостойкость покрытий при ускоренных испытаниях в аппарате искусственной погоды типа ИП-1-3. Образцы красок готовили, испытывали и оценивали (ГОСТ 6992—68 и РТМ 35—61) по климатическому режиму I (континентальный климат).

| Номера образцов | Метод получения  | Температура обработки, °C | Содержание частиц до 1 мк, % | Содержание хлора, % к $TiO_2$ | Продолжительность экспозиции до начала меления, ч |
|-----------------|--|---------------------------|------------------------------|-------------------------------|---|
| 1               | Сжиганием $TiCl_4$ без предварительного перегрева исходных реагентов | —                         | 90,2                         | 0,163                         | 23  |
|                 |  | 220                       | 91,0                         | 0,043                         | 42  |
|                 |  | 400                       | 86,0                         | 0,026                         | 80  |
|                 |  | 500                       | 84,0                         | 0,018                         | 80  |
| 2               | То же  | —                         | 95,7                         | 0,185                         | 63  |
|                 |  | 300                       | 96,6                         | 0,046                         | 78  |
|                 |  | 400                       | 96,6                         | 0,036                         | 100   |
|                 |  | 500                       | 97,1                         | 0,011                         | 100   |
| 3               | Сжиганием $TiCl_4$ в токе $CO$                                       | —                         | 75,7                         | 0,71                          | 40  |
|                 |  | 300                       | —                            | 0,23                          | 40  |
|                 |  | 400                       | —                            | 0,09                          | 40  |
|                 |  | 500                       | 63,0                         | 0,035                         | 40  |
|                 |  | 800                       | 58,5                         | 0,006                         | 158   |

В каждой серии опытов (см. таблицу) исходный образец с высоким содержанием хлора подвергался различной степени обесхлоривания путем термодесорбции при температурах не выше 500 °C в псевдооживленном слое, создаваемом увлажненным воздухом. Образец 3 был подвергнут обработке при более высокой температуре для получения пробы, содержащей небольшое количество хлора (см. таблицу). Изменения удельной поверхности при этом не наблюдалось. Степень заполнения поверхности хлором при термообработке составляла от 0,15 до 1 моно слоя.

Для наглядного изображения изменений свойств покрытий результаты испытаний в зависимости от их продолжительности представлены, согласно рекомендациям [1], в полулогарифмических координатах (рис. 1). На диаграмме можно выделить несколько областей изменения свойств: область сохранения декоративного вида и защитных свойств с постоянными значениями соответствующих показателей и область потери декоративного вида и защитных свойств, которая, в свою очередь, состоит из двух участков — медленного ухудшения свойств (до балла 4) и более интенсивного конечного периода.

Полная потеря декоративного вида исследованных покрытий наступала задолго до начала периода ускоренного их разрушения, в отличие от покры-

тий на основе образцов, не содержащих хлора [1]. При рассмотрении процесса разрушения покрытий одной серии\* можно проследить четкую зависимость продолжительности экспозиции образца до начала меления от содержания в нем хлора (см. таблицу). Например, образцы первой серии (см. рис. 1), содержащие 0,18; 0,095; 0,076 и 0,068 % хлора, начинают мелить через 23, 42, 80 и 80 ч экспозиции соответственно. Аналогичная зависимость проявляется и в других сериях образцов, полученных различными методами.

Характерной особенностью экспонированных покрытий на основе образцов двуокиси титана с высоким содержанием хлора является раннее растрескивание пленки, пожелтение и сильная подпленочная коррозия. Однако при сопоставлении результатов испытаний образцов двуокиси титана, полученных различными способами, такой четкой зависимости от содержания в них хлора не наблюдается. Так, например, образец 3, содержащий 0,79 % хлора, начинает мелить через 40 ч экспозиции, а образец 2, содержащий 0,18 % хлора — через 21 ч. Это объясняется, по-видимому, разными свойствами поверхности двуокиси титана, полученной различными методами.

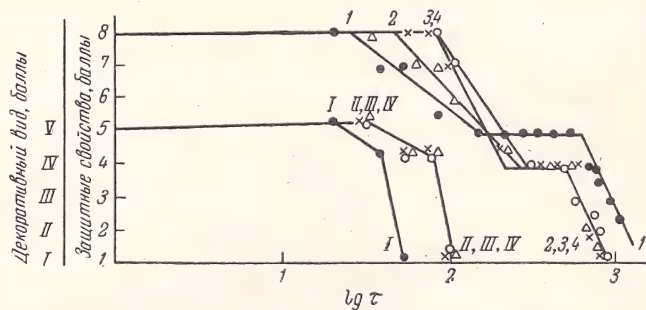


Рис. 1. Зависимость изменения защитных свойств (I—IV) и декоративного вида (I—IV) образцов, полученных сжиганием  $TiCl_4$  без предварительного перегрева исходных компонентов (первая серия) от продолжительности экспозиции в АИП (номера кривых соответствуют номерам образцов таблицы).

Существует мнение, что при прокалке  $TiO_2$  фотохимическая активность снижается вследствие уменьшения удельной поверхности и связанного с этим количества свободных электронов [2], отщепления гидроксильных групп [3] и т. д.

В наших исследованиях величина удельной поверхности двуокиси титана почти не менялась (см.

\* За недостатком места диаграммы образцов второй и третьей серий испытаний не приводятся.



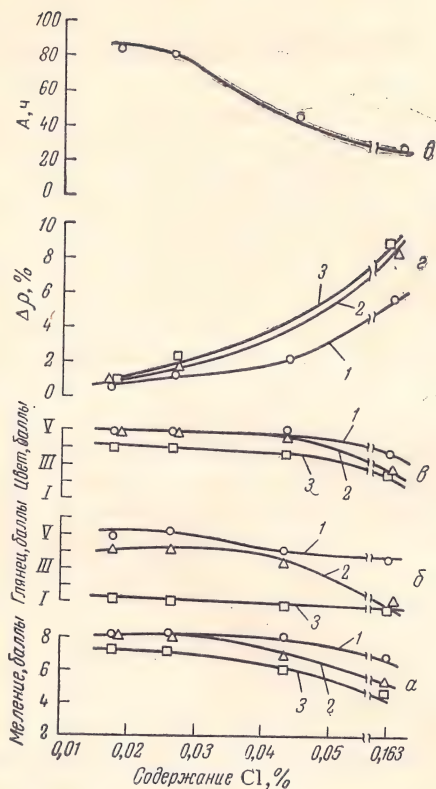


Рис. 2. Влияние содержания хлора в образцах, полученных сжиганием  $TiCl_4$  без предварительного перегрева исходных компонентов (первая серия), на изменение защитных (а) и декоративных (б—г) свойств после 30 (1), 80 (2) и 120 ч (3) экспозиции в АИП, а также на продолжительность испытаний А (ч) до начала меления.

таблицу), гидроксильные группы не отщеплялись (псевдоожигание производилось влажным воздухом). Таким образом, можно считать, что удлинение экспозиции до начала меления термообработанных образцов происходит вследствие понижения содержания в них хлора.

Для количественной оценки влияния хлора на изменение защитных и декоративных свойств покрытий были построены кривые зависимости для определенного периода эксплуатации (рис. 2). Из полученных результатов видно, что при содержании хлора в образцах  $TiO_2$  до 0,02% существенных изменений свойств покрытий не наблюдается. Предполагается, что сорбированный поверхностью двуокиси титана хлор при атмосферном воздействии (тепла, влаги, ультрафиолетового облучения) десорбируется с поверхности и окисляет связующее. Ультрафиолетовое облучение интенсифицирует этот процесс как за счет ускорения десорбции хлора и его диффузии в пленке (по аналогии с кислородом [4, 5]), так и за счет образования активного хлора, что способствует развитию подпленочной коррозии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Адлерберг М. М., Карякина М. И. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1969, № 6, с. 29—32.
2. Памфилов А. В. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1963, № 1, с. 23.
3. Poisson R., Petit J., Fischer J. Peintures, Pigments, Vernis, 1964, v. 40, No 5, p. 227.
4. Каневская Е. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 1, с. 77.
5. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л., «Наука», 1967.

УДК 543.876:677.621.26:[678.674+678.652'737'21]

## Некоторые причины нестабильности водных растворов алкидно-меламиновой смолы

Н. Д. КОГАН, М. М. РЕКУНОВА, Г. А. ЛАЗАРЕВА, И. А. КРЫЛОВА  
(ГИПИ ЛКП)

Одним из существенных недостатков лакокрасочных материалов для электроосаждения является их ограниченная стабильность во времени. Технологически это явление проявляется в том, что при увеличении времени «тип over» сверх допустимого на покрытие, получаемом в тех же электрических параметрах, что и в начале работы ванны, появляются дефекты в виде наплывов, утолщений и т. д. На примере белой электрофорезной эмали МЛ-28 (ВТУ НЧ-7-2—71) показано, что это связано с потерей стабильности связующего, однако причины такого явления не изучены. Нами исследовалась стабильность водных растворов алкидно-меламиновой смолы, являющейся связующим эмали МЛ-28, с целью выяснения причин потери ее. В качестве нейтрализатора применяли триэтиламин.

Изучали концентрационный ряд растворов, полученных путем разбавления 20%-ного раствора дистиллированной во-

дой. Периодически измеряли следующие параметры: вязкость на капиллярном вискозиметре, поверхностное натяжение на границе с воздухом методом отрыва кольца, удельную электропроводность на платиновой ячейке с помощью реохордного моста Р-38 и рН на ламповом рН-метре ЛПУ-01. Растворы хранились в закрытых стеклянных сосудах без перемешивания.

рН растворов растет по мере разбавления (что следует принимать во внимание при приготовлении рабочих растворов). Однако корректировку по рН не производили, чтобы не менять количество амина по отношению к смоле.

Кривые изменения рН, вязкости ( $\eta$ ), поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) и удельной электропроводности ( $\kappa$ ) в зависимости от концентрации смолы в водном растворе представлены на рис. 1.

Видно, что изучаемая система представляет собой типичные растворы полуколлоидов. Концентрационные кривые вязкости и поверхностного натяжения показывают, что после 10% рост концентрации мало влияет на поверхностное натяжение, но дает



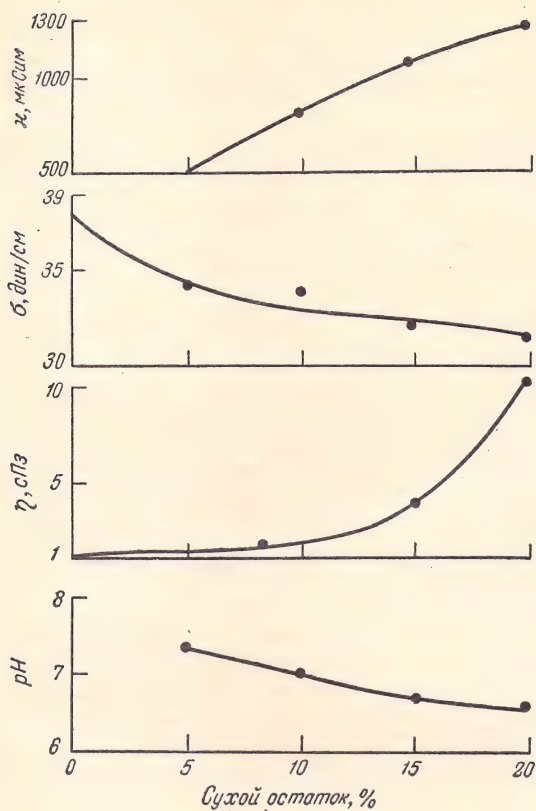


Рис. 1. Зависимость pH, вязкости, поверхностного натяжения и удельной электропроводности от концентрации алкидно-меламиновой смолы в водном растворе.

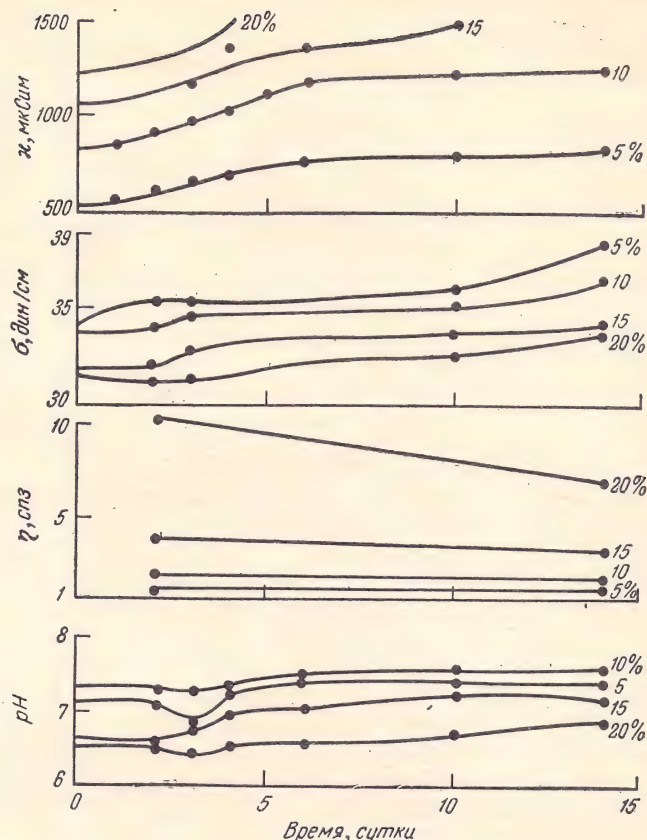


Рис. 2. Кинетика изменения pH, вязкости, поверхностного натяжения и удельной электропроводности водных растворов алкидно-меламиновой смолы.

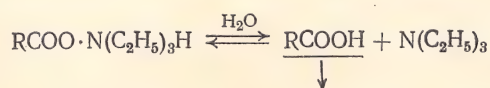
ускоренное нарастание вязкости, свидетельствующее об увеличении межмицеллярного взаимодействия и о возникновении структурных связей в объеме.

Таким образом, рабочие растворы в ванне не должны содержать более 10% смолы, так как электроосаждение из структурированных растворов приводит к получению дефектных покрытий.

На рис. 2 показаны результаты изучения старения водных растворов алкидно-меламиновой смолы по изменению вышеперечисленных параметров во времени.

Наблюдающееся во времени падение вязкости (особенно для 20%-ных растворов), увеличение поверхностного натяжения и некоторый рост pH можно объяснить укрупнением мицелл с высвобождением амина в раствор и соответствующим уменьшением количества кинетических единиц в объеме и на поверхности раствора. В свою очередь рост pH вследствие выделения несвязанного амина и уменьшение вязкости может привести к суммарному эффекту увеличения удельной электропроводности.

Такое изменение состояния раствора может быть результатом гидролиза по солевым группам:



Поскольку в результате образуются кислотные группы —COOH, уменьшающие растворимость смолы в воде, процесс смещается вправо.

Исследованием методом ИКС свежеприготовленного водного раствора алкидно-меламиновой смолы, а также раствора, изменившего свои исходные свойства и дававшего коагуляты в пленке, показано уменьшение соотношения интенсивностей полос карбоксильного иона ( $1550 \text{ см}^{-1}$ ) и карбоксильной группы ( $1780 \text{ см}^{-1}$ ) от 0,77 до 0,46, т. е. уменьшение концентрации карбоксильных ионов и увеличение концентрации карбоксильных групп. Это приводит к изменению гидрофильно-гидрофобного баланса в сторону уменьшения гидрофильности и в конечном счете к появлению коагулятов в пленке. Поэтому для увеличения стабильности водных растворов смол рекомендуется:

1) установление соответствующего интервала pH. Для смол с кислотным числом порядка 50 (например, для алкидно-меламиновой смолы) pH 8,0—8,2. Избыток амина в данном случае уменьшает гидролиз по солевым группам;

3) выбор типа амина, увеличивающего стабильность водных растворов смол за счет дополнительных гидрофильных групп, и, в частности, применение триэтаноламина вместо триэтиламина, что дает возможность увеличить стабильность систем в 3—4 раза.



# Получение цветных атмосферостойких пигментов на основе Ярегских концентратов

(Краткое сообщение)

Т. А. ЕРМОЛАЕВА, П. М. БОГАТЫРЕВ, Н. П. ЗВЕГИНЦЕВА, М. А. ГЕНС,  
Г. Р. АВДЖИЕВ

(ГИПИ ЛКП, ЯНШУ, НИИПечорнефть)

С целью замены в некоторых рецептурах густотертых масляных красок и эмалей общего назначения двуокиси титана, окиси цинка, свинцового крона и других дефицитных пигментов в ГИПИ ЛКП были проведены исследования по получению титановых пигментов светло-бежевого и светло-коричневого оттенков из рутилокварцевых концентратов Ярегского месторождения, в качестве которых использовались:

— флотационный концентрат, получаемый обогащением песков, остающихся после добычи нефти на шахтах Ярегского нефтешахтного управления (ЯНШУ), содержащий 45—50%  $TiO_2$ , 45%  $SiO_2$ , 3—4%  $Fe_2O_3$ , нефти и органические вещества;

— автоклавный концентрат, содержащий 86%  $TiO_2$ , полученный путем обработки флотационного концентрата едким натром в автоклавах по обычной технологической схеме, принятой на ЯНШУ для получения высокопроцентных титановых концентратов, используемых в качестве исходного сырья для производства тетрахлорида титана.

Технологический процесс получения цветных титановых пигментов очень прост и заключается в прокаливании концентратов при 700—950°C в течение 1—2 ч, размоле в шаровых мельницах для сухого помола с воздушной сепарацией и последующем измельчении на струйных мельницах.

В зависимости от температуры и продолжительности прокаливании рутилокварцевых концентратов и процентного содержания в них двуокиси титана, могут быть получены цветные титановые пигменты с различными оттенками от светло-бежевого до светло-коричневого (см. таблицу).

Для получения титановых пигментов с более светлыми оттенками Ярегские концентраты обрабатывали разбавленными серной или соляной кислотами с концентрацией 1—5% для удаления железа или добавляли в концентрат перед прокалкой 1—3% ортофосфорной кислоты.

Испытания лабораторных образцов цветных титановых пигментов в покрытиях на основе густотертых красок, приготовленных по ГОСТ 8292—57, и пентафталеваых эмалей ПФ-133 (основа — лак ПФ-060) с частичной или полной заменой пигментов, предусмотренных рецептурой этих красок, показали высокую атмосферостойкость покрытий — 1100—1800 ч в аппарате искусственной погоды по сравнению с 847 ч для покрытия, пигментированного окисью цинка и другими пигментами, предусмотренными рецептурой.

Испытания опытных партий густотертых красок в сравнении с серийными партиями (выпускаемыми Московским заводом № 1), проведенные в лаборатории испытания материалов ГИПИ ЛКП, показали, что густотертые краски, изготовленные на олифе оксоль и опытных партиях цветных титановых пигментов, не уступают по качеству серийно выпускаемым густотертым краскам на основе цинковых белил. Использование цветных титановых пигментов для изготовления густотертых красок различных расцветок позволит снизить стоимость густотертых красок, повысить их качество и одновременно высвободить ряд дефицитных пигментов, таких, как двуокись титана, окись цинка, свинцовые крона, милори и др., для более ответственных эмалей различного целевого назначения.

| Условия получения цветных пигментов   | Цвет              |                                   | pH водной<br>вытяжки | Потери при<br>прокаливании<br>при 900 °C,<br>% | Маслоемкость,<br>г/100 г<br>пигмента | Укрывистость,<br>г/м² |
|---|-------------------|-----------------------------------|----------------------|--|--------------------------------------|-----------------------|
|   | Визуальная оценка | По картотеке<br>цвета<br>ГИПИ ЛКП |                      |  |                                      |                       |
| Исходный флотационный Ярегский концентрат   | Темно-серый       | 836—869                           | 6,7                  | 1,94   | 17,0                                 | 51,5                  |
| То же после прокаливании в течение 2 ч  | Коричневый        | —                                 | —                    | 0,24   | 17,4                                 | 63,5                  |
| при 700 °C . . . . .  | Светло-коричневый | —                                 | 7,5                  | 0,18   | 17,0                                 | 62,0                  |
| при 800 °C . . . . .  | Бежевый           | 992                               | 7,45                 | 0  | 17,0                                 | 69,0                  |
| при 950 °C . . . . .  |                   |                                   |                      |  |                                      |                       |
| То же после прокаливании при 700—800 °C   |                   |                                   |                      |  |                                      |                       |
| в опытном цехе Челябинского лакокрасочного завода . . . . .   | Светло-коричневый | —                                 | 7,4                  | 0  | 17,3                                 | 57,5                  |
| в опытном цехе ЯНШУ . . . . .   | »                 | Светлее 992                       | 7,3                  | 0  | 18,3                                 | 37,6                  |
| Титановый пигмент, полученный прокаливанием автоклавного концентрата при 700—800 °C в опытном цехе ЯНШУ . . . . . | Бежевый           | »                                 | 7,5                  | 0  | 16,6                                 | 48,7                  |



# Модификация эпоксидной смолы дисперсной фазой каучука

(Краткое сообщение)

В. П. КУХАРЬ, Н. Я. ГРИБКОВА, С. В. ЯКУБОВИЧ, П. В. КОЗЛОВ

(ГИПИ ЛКП, МГУ им. М. В. Ломоносова)

Известно, что лакокрасочные материалы на основе низкомолекулярных эпоксидных смол обладают повышенной хрупкостью, что обуславливает снижение их адгезионных и прочностных свойств. В связи с этим вопрос модификации эпоксидных смол имеет первостепенное значение. При пластификации эпоксидных смол традиционными низкомолекулярными пластификаторами, наряду с повышением эластичности, наблюдается снижение прочности и твердости\* и, главное, защитных свойств\*\*. Кроме того, низкомолекулярные пластификаторы легко мигрируют из системы в процессе старения. Представляло интерес найти способ модификации эпоксидных смол, свободный от вышеперечисленных недостатков.

Деформирование эпоксидных смол вплоть до разрушения реализуется в упругой области при практическом отсутствии пластических деформаций. Из этого следует, что разрушение образца осуществляется за счет распространения магистральной трещины. Следовательно, если на пути трещины возникнет препятствие, это приведет к повышению прочности образца. С этой целью в расплав эпоксидной смолы ЭД-5 вводили нитрильный каучук СКН-40, который хорошо совмещается со смолой, образуя истинный раствор, и тщательно перемешивали. Затем систему отверждали глутаровой кислотой в течение 1 ч при 120°C и затем 2 ч при 180°C.

\* Гурман И. М. и др. Пласт. массы, 1970, № 3, с. 41—42.

\*\* Смахов Ф. М. и др. Высокомол. соед. 1968, т. 10А, № 7, с. 1656—1660.

Содержание гель-фракции при этом составляло 97—98%.

Отсутствие снижения температуры стеклования и температуры максимума тангенса дипольно-сегментальных потерь, характерного для чистой ЭД-5,

| Материал       | Прочность при ударе, кгс·см |          | Прочность при изгибе по ШГ, мм | Разрывная прочность, кгс/мм <sup>2</sup> | Относительное удлинение при разрыве, % | Адгезия, г/см |
|----------------|-----------------------------|----------|--------------------------------|--|--|---------------|
|                | прямом                      | обратном |                                |  |  |               |
| ЭД-5           | 40                          | 7—10     | 3                              | 3,3                                      | 5                                      | 500           |
| ЭД-5+5% СКН-40 | 40                          | 30—40    | 1                              | 3,5                                      | 7                                      | 600           |

свидетельствует о том, что каучук в данном случае не пластифицирует эпоксидную смолу. Этот факт подтверждается и электронномикроскопическими снимками специально обработанных образцов модифицированной эпоксидной смолы, на которых удалось увидеть частицы каучука размером в десятки доли микрона.

В таблице приведены некоторые физико-механические свойства покрытий на основе эпоксидной смолы, модифицированной СКН-40, в сравнении со свойствами немодифицированного покрытия.

Из этих данных следует, что при таком способе модификации в основном улучшаются динамические характеристики наряду с небольшим повышением прочности, эластичности и адгезии. Этот факт свидетельствует о том, что при введении в эпоксидную смолу каучука увеличивается работа, которую не-



Электронномикроскопические фотографии поверхности скола образцов на основе ЭД-5 (а) и ЭД-5 + 5% СКН-40 (б).



обходимо затратить на разрушение образца. Электронномикроскопические снимки, полученные с поверхности излома образца в сканирующем микроскопе (см. рисунок), убедительно иллюстрируют это предположение: отчетливо видно, что при раз-

рушении чистой смолы на месте дефекта образуется одна магистральная трещина (а), в то время как в модифицированном образце наблюдается веер трещин (б), а значит, и расходуется дополнительная энергия.

УДК 543.876:667.638.2

## Исследование стабильности свинцово-суричной грунтовки № 81

(Краткое сообщение)

Э. М. ДРАГУЛИН, Л. Н. ИОФЕ, Г. Д. СУСЛОВА

(Ленфилиал ГИПИ ЛКП)

Причина нестабильности свинцово-суричной грунтовки на масляных связующих недостаточно ясна. Наиболее распространено мнение, что к загустеванию приводит образование свинцовых мыл в результате реакции между жирными кислотами связующего и окисью свинца, содержащейся в сурике нестехиометрического состава [1].

В состав сурика входит свинец различной степени окисления: вполне вероятно, что в химическом взаимодействии с пленкообразующими участвует не только двухвалентный, но и четырехвалентный свинец.

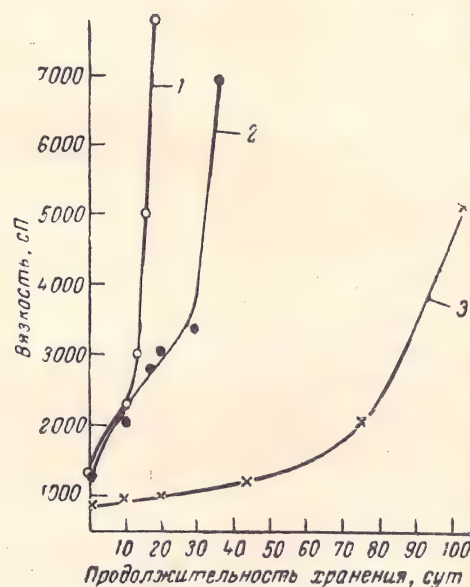
Для выяснения этого были приготовлены на льняной натуральной олифе две системы: одна с окисью, а другая — с двуокисью свинца в соотношении (вес. ч.) олифа : окисел = 20 : 80. После хранения в обоих случаях осадок не поддавался размешиванию и состав олифы над осадком изменился. В случае двуокиси свинца иодное число олифы снизилось со 153 до 133, что, по всей вероятности, связано с изомеризацией двойных связей молекул триглицеридов [2] и последующей их частичной полимеризацией и свидетельствует о проявлении окислительных свойств двуокиси свинца по отношению к масляному связующему. В случае окиси свинца иодное число олифы не изменилось, в то время как зольность увеличилась с 0,3 до 4,0%, что указывает на взаимодействие окиси свинца со связующим и образование растворимых в олифе соединений, вероятнее всего солей жирных кислот.

Нами установлено, что преимущественное протекание процессов солеобразования характерно для сурика с содержанием основного вещества менее 95%. После месяца хранения грунтовки № 81, пигментированной суриком марки М-1 ( $Pb_3O_4$  — 76,5%), содержание  $Pb_3O_4$  в пигменте повысилось до 81,0%, а зольность связующего увеличилась с 0,3 до 2,0%. Вязкость грунтовки (см. рисунок) резко возросла.

Сурик с содержанием более 95% основного вещества вначале ведет себя как окислитель. После месячного хранения грунтовки, пигментированной суриком с 97,6%  $Pb_3O_4$ , содержание последнего уменьшилось до 95%, а через полтора месяца —

до 90%. Содержание  $PbO$  соответственно увеличилось, что создает условия для протекания процессов солеобразования. Действительно, через полтора месяца вязкость и этой грунтовки начала повышаться, а затем она полностью загустела.

В связи с этим представляется маловероятным создание свинцово-суричной грунтовки на масляном связующем, полностью стабильной при хранении, так как для осуществления этого необходимо исключить указанное взаимодействие двух- и четы-



Изменение во времени вязкости грунтовок, пигментированных суриком с различным содержанием  $Pb_3O_4$  (1 — 76%; 2 — 92%; 3 — 95%).

рехвалентного свинца со связующим, которое обеспечивает высокие антикоррозионные свойства грунтовки [3]. Таким образом, при разработке «незагустевающей» свинцово-суричной грунтовки речь может идти не о ликвидации этого явления, а лишь о некотором увеличении срока хранения.



# Установление оптимального количества диспергатора для размола водных паст двуокиси титана

(Краткое сообщение)

А. А. ГУЗАИРОВА, Ю. Я. БОБЫРЕНКО, Л. М. ЛЕНЕВ, С. Г. ЛАРИНА  
(Челябинский филиал ГИПИ ЛКП)

Для ускорения диспергирования водных паст двуокиси титана вводятся стабилизирующие добавки\*, количество которых определяется в каждом случае индивидуально путем проведения ряда предварительных диспергирований.

Нами отработан в лабораторных условиях и внедрен в опытном цехе двуокиси титана Челябинского лакокрасочного завода простой метод установления оптимального количества стабилизатора, заключающийся в том, что в суспензию с концентрацией 600 г/л твердого вещества вводится стабилизатор в количестве, обеспечивающем достижение вязкости 18—25 с по ВЗ-4.

Для исследований использовалась двуокись титана, полученная сжиганием тетрахлорида титана в кислороде (обр. 1 и 2, табл. 1), и двуокись титана марки Р-1 (обр. 3, табл. 1).

Таблица 1

| Номер образца | Способ получения | Содержание, %                  |                  |       |                 |                               |     |
|---------------|------------------|--------------------------------|------------------|-------|-----------------|-------------------------------|-----|
|               |                  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Cl    | SO <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | ZnO |
| 1             | Хлоридный        | 1,4                            | 0,15             | 0,08  | Не обнаружено   |                               |     |
| 2             | Хлоридный        | 1,4                            | 0,15             | 0,02  | »               |                               |     |
| 3             | Сернокислотный   | 0,02                           | 0,14             | 0,008 | 0,32            | 0,14                          | 0,2 |

В лабораторных условиях диспергирование проводили в шаровой мельнице объемом 2,25 л при следующих условиях: загрузка шаров — 40% от объема мельницы, число оборотов — 50 в минуту, объем суспензии — 670 мл, мелющие тела — уральские цилпепсы. В опытно-промышленных условиях разmol осуществлялся в шаровой мельнице объемом 0,5 м<sup>3</sup> при 50 об/мин. Эффективность размола оценивали по размеру максимальных агрегатов в пасте, растертой с ализаринным маслом — текстуре, определяемой по клину.

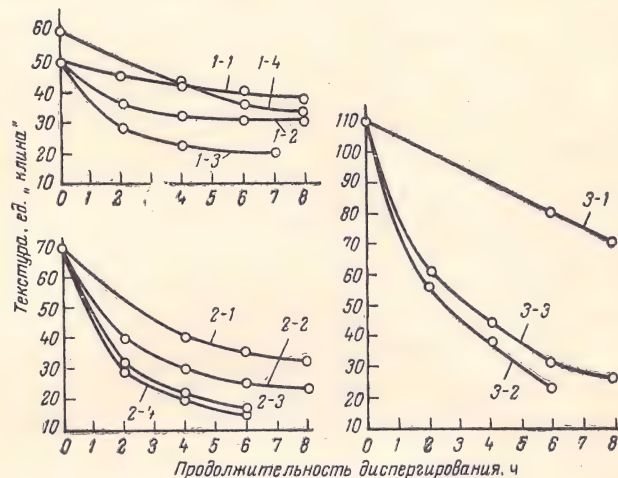
Регулирование величины вязкости суспензий производилось добавлением раствора силиката натрия с концентрацией 50 г/л SiO<sub>2</sub> (табл. 2). Величина

\* Бельский Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. Л., Госхимиздат, 1960, с. 178.

вязкости оценивалась по скорости истечения из воронки ВЗ-4 и с помощью ротационного вискозиметра.

Таблица 2

| Номер образца по табл. 1 | Номер опыта | Добавка SiO <sub>2</sub> , % от TiO <sub>2</sub> | рН суспензии | Вязкость суспензии при 20 °С |         | Примечание                    |
|--------------------------|-------------|--|--------------|------------------------------|---------|-------------------------------|
|                          |             |  |              | с. по ВЗ-4                   | П       |                               |
| 1                        | 1-1         | —  | 4,0          | 10,5                         | 0,2     | Опытно-промышленные испытания |
|                          | 1-2         | 0,25   | 4,3          | 14                           | 0,8—1,0 |                               |
|                          | 1-3         | 0,3—0,4  | 4,5—5        | 18—22                        |         |                               |
|                          | 1-4         | 1,2  | 10,5         | 10                           |         |                               |
| 2                        | 2-1         | —  | 5,2          | >35                          | 9,0     | Лабораторные испытания        |
|                          | 2-2         | 0,1  | 5,5          | 30                           | 0,9     |                               |
|                          | 2-3         | 0,35   | 6,15         | 23                           |         |                               |
|                          | 2-4         | 0,5  | 7,2          | 20                           |         |                               |
| 3                        | 3-1         | —  | 5,9          | >35                          | 18      | Лабораторные испытания        |
|                          | 3-2         | 0,2  | 7,5          | 18                           |         |                               |
|                          | 3-3         | 0,3  | 9            | 13                           |         |                               |



Зависимость изменения текстуры от продолжительности размола двуокиси титана при различной вязкости суспензии (характеристика опытов приведена в табл. 2).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бельский Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология минеральных пигментов. Л., Госхимиздат, 1960. 755 с.

2. Дринберг А. Я. Технология пленкообразующих веществ, Л., Госхимиздат, 1955. 651 с.  
3. Пэйн Г. Ф. Технология органических покрытий. т. II. Пер. с англ. Л., Госхимиздат, 1963. 776.



ра конструкции института металлургии им. А. А. Байкова.

Из рисунка видно, что размол образцов 2 и 3 при высокой вязкости суспензий неэффективен.

При низкой вязкости суспензии  $\sim 10$  с (опыты 1-1 без добавки стабилизатора и 1-4 с большой добавкой стабилизатора) за 6 ч текстура снизилась до 50 единиц, а при вязкости суспензии 18—22 с за то же время текстура достигла 20 единиц. Эта величина соответствует 0,8—1,0 П при определении

вязкости на ротационном вискозиметре, что согласуется с данными работы\*.

Таким образом, введение стабилизатора до определенной величины вязкости суспензии обеспечивает достаточно эффективное диспергирование двуокиси титана, полученной разными способами и с различным составом примесей.

\* Англ. пат. 1140029, 1966.

## Применение лакокрасочных материалов

УДК 667.636.42:«401.7»

### Прогнозирование долговечности лаковых покрытий судовой древесины

Ю. К. МАТАСОВ

(Горьковское ЦКБ Министерства речного флота РСФСР)

Нами разработан метод прогнозирования долговечности лаковых покрытий (Пк) фанерованных поверхностей, эксплуатируемых в помещениях речных пассажирских судов при знакопеременной температуре\*. Используя для этой цели нитролаковые, нитроглифталевые, шеллачные и полиэфирмалеинатные полированные Пк разрушались на судах через 1—2 года эксплуатации [1]. Проведенные исследования [1—4] показали, что для замены указанных лаковых Пк в наибольшей степени пригоден лак МЧ-52. Положительные результаты получены также при использовании [5, 6] акрилатных латексов (для отделки без полировки). Оценка долговечности этих Пк представляет большой практический интерес, так как позволяет достаточно точно определить экономическую эффективность внедрения тех или иных новых видов материалов для прозрачной отделки судовой древесины.

Длительные наблюдения за судовыми лаковыми Пк показали, что основным видом их разрушения является растрескивание под действием возникаю-

щих внутренних напряжений  $\sigma_v$ , резко возрастающих в зимний период. Установлено, что длительная прочность Пк подчиняется уравнению С. Н. Журкова. В связи с этим для разработки метода прогнозирования их долговечности можно применить теоретические положения, развитые в работах А. Т. Санжаровского [7, 8], Г. М. Бартенева [9] и С. Н. Журкова [10, 11]. Необходимо было учесть влияние колебаний температуры одновременно на колебания  $\sigma_v$  и прочности Пк.

Как показали исследования, температура в судовых помещениях в период зимнего отстоя судов не имеет резких колебаний (осредненные значения представлены на рис. 1). Для упрощения расчетов целесообразно пренебречь некоторыми колебаниями  $t$ . Тогда средняя скорость изменения  $t$  ( $\omega_t$ ) в период зимнего отстоя судов может описываться уравнением:

$$\omega_t = \frac{t_1 - t_2}{0,5\theta} \quad (1)$$

где  $t_1$ ,  $t_2$  — осредненная температура в помещениях в начальный период отстоя судов и в середине зимнего отстоя, °С;  $\theta$  — период зимнего отстоя судов, с.

\* Суда в период зимних отстоев не отапливаются.



Исследования [12] показали, что в зимний период  $\sigma_{\text{в}}$  линейно зависят от  $t$ . В латексных Пк при  $t > 5-10^\circ\text{C}$   $\sigma_{\text{в}}$  крайне малы, поэтому ими можно пренебречь. Наряду с этим установлено [12], что в Пк лаком МЧ-52  $\sigma_{\text{в}}$  при  $t < 0^\circ\text{C}$  могут вызвать разрушение (растрескивание) более чем через 20 лет, т. е. через срок, превышающий средний срок службы самих конструкций. Следовательно, напряжениями  $\sigma_{\text{в}}$  в Пк лаком МЧ-52 в период зимнего отстоя судов можно также пренебречь.

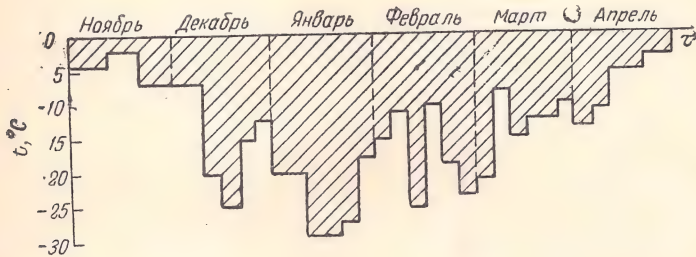


Рис. 1. Колебания среднемесячной температуры в помещениях судов в зимний период (г. Горький, 1962—1966 гг.).

Исходя из этого, очевидно, что расчетные  $\sigma_{\text{в}}$  действуют в рассматриваемых Пк циклически по схемам, приведенным на рис. 2. Из рисунка 2 следует, что расчетные  $\sigma_{\text{в}}$  зависят от  $t$  только в латексных Пк — в них при колебаниях  $t$  изменяются и  $\sigma_{\text{в}}$  и прочность.

Для исключения одновременного влияния  $t$  на  $\sigma_{\text{в}}$  и прочность пленок нами предложено заменять  $\sigma_{\text{в}i} = f(t)$  на условные  $\sigma_{\text{вп}i}$ , приведенные к одному расчетному значению температуры  $t_{\text{п}}$  с помощью графиков температурно-временной зависимости прочности.  $\sigma_{\text{вп}i}$  эквивалентны  $\sigma_{\text{в}i}$  по действию на прочность пленок, так как для них соблюдается равенство долговечностей.

Пример графического пересчета  $\sigma_{\text{в}i}$ , действующего при  $t_i$  на эквивалентное напряжение  $\sigma_{\text{вп}i}$ , действующее при  $t_{\text{п}}$ , приведен на рис. 3.

При  $t_i < t_{\text{п}}$  уравнение, составленное согласно обозначениям рис. 3, имеет вид:

$$\sigma_{\text{вп}i} = \sigma_{\text{в}i} - (\sigma_2 - \sigma_1) \left[ 1 + \frac{\sigma_2 - \sigma_{\text{в}i}}{\sigma_0 - \sigma_2} \right] \quad (2)$$

где  $\sigma_{\text{в}i}$  — действующие внутренние напряжения при  $t_i$  ( $t_i < t_{\text{п}}$ ), кгс/мм<sup>2</sup>;  $\sigma_0$  — напряжение, равное макси-

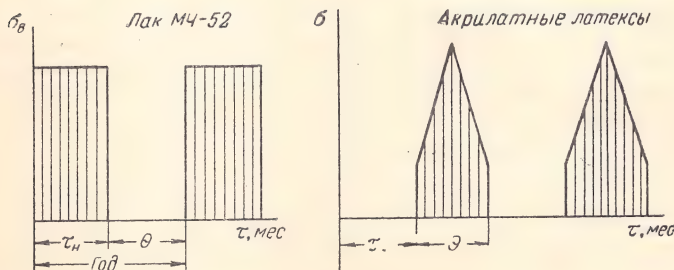


Рис. 2. Схема действия расчетных  $\sigma_{\text{в}}$  в судовых покрытиях.

мальной прочности пленки ( $\tau_{\text{п}} = 10^{-12}$  с), кгс/мм<sup>2</sup>;  $\sigma_1$  — напряжение, равное мгновенной прочности пленки при  $t_{\text{п}}$ , кгс/мм<sup>2</sup>;  $\sigma_2$  — напряжение, равное мгновенной прочности пленки при  $t_i$ , кгс/мм<sup>2</sup>.

Так же составляется уравнение для  $\sigma_{\text{вп}i}$  при  $t_i > t_{\text{п}}$ .

Значения  $\sigma_0$  для хрупких Пк подчиняются уравнению Вейбулла;  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  линейно зависят от  $t$ , что было установлено нами при исследовании температурно-временной зависимости прочности пленок лака МЧ-52 и акрилатных латексов. Это позволяет резко сократить экспериментальные исследования прочности Пк при широком интервале толщин и температуры эксплуатации.

Скорость изменения  $\sigma_{\text{вп}i}$  в покрытиях в зимний период может быть определена по уравнению, аналогичному (1).

Применив уравнение Г. М. Бартенева [13], мы получили уравнение ожидаемой долговечности лаковых Пк, у которых расчетным циклом действия  $\sigma_{\text{в}i}$  является период зимнего отстоя судов:

$$\tau_{\text{п}} = \frac{n_1 \cdot \alpha_{\text{п}} \left( 1 - \frac{1}{K_{\text{п}}} \right) \sigma_{\text{вп}2} \cdot \tau_{\text{п}2}}{1 - \exp \left[ -\alpha_{\text{п}} \left( 1 - \frac{1}{K_{\text{п}}} \right) \sigma_{\text{вп}2} \right]}, \quad (3)$$

где  $\alpha_{\text{п}}$  — коэффициент в уравнении С. Н. Журкова, определяемый при  $t_{\text{п}}$ , к которой приведены  $\sigma_{\text{в}i}$ ;

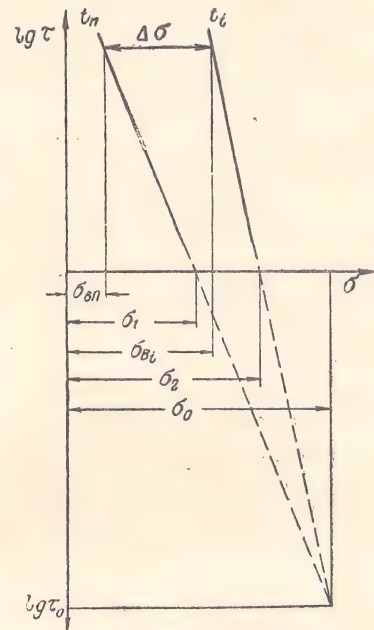


Рис. 3. Схема пересчета действующих напряжений  $\sigma_{\text{в}i}$  на эквивалентные  $\sigma_{\text{вп}i}$ , приведенные к расчетной температуре  $t_{\text{п}}$ .

$K_{\text{п}} = \frac{\sigma_{\text{вп}2}}{\sigma_{\text{вп}1}}$ ;  $\tau_{\text{п}2}$  — долговечность Пк при действии  $\sigma_{\text{вп}2}$ , с;  $n_1$  — отношение длительности года к длительности действия расчетных  $\sigma_{\text{в}i} = f(t)$ .



Ожидаемую долговечность Пк, у которых расчетный период действия  $\sigma_v$  равен длительности навигации судов ( $\sigma_v = \text{const}$ ), нами предложено рассчитывать по уравнению

$$\tau_p = \tau'_{п2} \cdot n_2, \text{ с} \quad (4)$$

где  $\tau'_{п2}$  — долговечность Пк, рассчитанная по уравнению С. Н. Журкова [11], при статическом действии максимальных  $\sigma_{в2} = \text{const}$ , с;  $n_2$  — отношение длительности года к длительности действия расчетных  $\sigma_{в2}$ .

На основе выполненных исследований разработана методика прогнозирования  $\tau_p$  судовых лаковых Пк, которая заключается в следующем:

1. Построение диаграммы колебаний  $t$  в судовых помещениях в зимний период.

2. Экспериментальное определение  $\sigma_v$  в покрытиях консольным методом в расчетном диапазоне температуры (от  $+25$  до  $-40^\circ\text{C}$ ).

3. Экспериментальное определение и графическое построение температурно-временной зависимости прочности пленок для всех  $t$ , полученных на диаграмме (п. 1), а также для летних  $t_i$ .

4. Выбор расчетного периода действия  $\sigma_v$  (летний или зимний).

5. Выбор расчетной температуры  $t_{п}$ . Для покрытий,  $\tau_p$  которых определяется по уравнению (4),  $t_{п}$  принимается минимальной (т. е. для начального периода навигации), а для покрытий,  $\tau_p$  которых определяется по уравнению (3),  $t_{п} = -30 \dots -40^\circ\text{C}$  (в зависимости от района зимнего отстоя).

6. Расчет  $\sigma_{впi}$  для Пк, у которых расчетные  $\sigma_{vi} = f(t)$ ; определение  $\sigma_{вп1}$  и  $\sigma_{вп2}$ , а также  $\tau_{п2}$  и  $\alpha_{п}$ , входящих в уравнение (3). Определение  $\sigma_{в2}$  для покрытий,  $\tau_p$  которых определяется по уравнению (4).

7. Расчет ожидаемой  $\tau_p$  по уравнениям (3) или (4).

Как показали исследования, коэффициент  $\alpha$  и  $\lg A$ , входящие в уравнение С. Н. Журкова, линейно зависят от  $t$ , что позволяет получить зависимости  $\alpha = f(t)$  и  $\lg A = f(t)$ . Подставляя значение  $t_{п}$  в  $\alpha = f(t)$ , находим значение  $\alpha_{п}$ . Уравнение для расчета  $\tau_{п2}$  получаем путем подстановки зависимостей  $\alpha$  и  $\lg A$  от  $t$  в уравнение С. Н. Журкова. В таком уравнении  $t = t_{п}$ , а  $\sigma_v = \sigma_{вп2}$ .

По разработанной методике исследована ожидаемая долговечность Пк. Исходные данные для расчета приведены в таблице.

Для расчета величины  $\tau_{п2}$  использованы уравнения, приведенные в [12]. Схемы действия  $\sigma_{впi}$  в латексных Пк указаны на рис. 4. В Пк лаком МЧ-52 расчетные  $\sigma_{vi}$  действуют по схеме рис. 2.

Выполненные расчеты показали, что для покрытий МЧ-52  $\tau_p = 17,8$  лет, латексом АК-40 — 4,9 года, а смесью латексов — 5 лет.

Расчетные данные сопоставлены с данными натурных испытаний Пк на речных судах.

Испытания показали, что в Пк лаком МЧ-52 после 11 лет эксплуатации и Пк латексом АК-40 после 6 лет эксплуатации растрескиваний, вызы-

ваемых  $\sigma_v$ , не возникло. Для латексного Пк фактический срок эксплуатации превысил расчетный, что можно объяснить наличием релаксационных процессов, не учтенных формулами.

| Материал покрытия  | Лак МЧ-52         | Латекс АК-40      | Смесь латексов БМ-12 и МБМ-3 (9:1) |
|--|-------------------|-------------------|------------------------------------|
| Показатели   |                   |                   |                                    |
| Расчетный период действия $\sigma_{vi}$  | Летний            | Зимний            |                                    |
| Расчетная температура $t_{п}$ , $^\circ\text{C}$   | +10               | -30               | -30                                |
| Температура сушки покрытия, $^\circ\text{C}$   | 60                | 20                | 20                                 |
| Расчетная толщина Пк, мкм  | 125               | 130               | 130                                |
| Расчетные напряжения, кгс/мм <sup>2</sup>  |                   |                   |                                    |
| $\sigma_{вп1}$   | —                 | 0,55              | 0,6                                |
| $\sigma_{вп2}$   | —                 | 0,75              | 0,85                               |
| $\sigma_{в0}$  | 0,08              | —                 | —                                  |
| Отношение длительности года к длительности расчетного периода действия $\sigma_{vi}$   | 2                 | 2                 | 2                                  |
| Долговечность $\tau_{п2}$ или $\tau'_{п2}$ при статическом действии максимальных расчетных напряжений $\sigma_{вп2}$ или $\sigma_{в0}$ , с | $28,1 \cdot 10^7$ | $5,13 \cdot 10^7$ | $7,42 \cdot 10^7$                  |

Таким образом, результаты испытаний на судах дают основание считать, что разработанная методика применима для прогнозирования долговечности

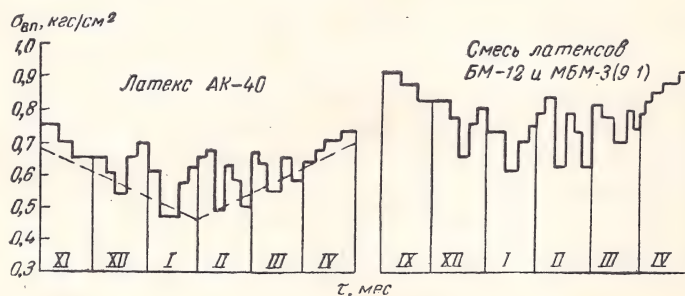


Рис. 4. Схема действия напряжений  $\sigma_{вп}$  в латексных покрытиях.

судовых лаковых Пк. Эта методика, вероятно, применима и для других Пк, эксплуатирующихся в подобных условиях. Следует отметить, что она остается справедливой для Пк, у которых с ростом толщины не изменяется характер разрушения под действием  $\sigma_v$ , т. е. для вынужденно-эластического разрыва, при котором масштабный эффект прочности не проявляется [7].

#### ЛИТЕРАТУРА

- Матасов Ю. К. В кн.: Технология судостроения. М., «Судостроение», 1965, № 6, с. 43—44.
- Матасов Ю. К. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1961, № 2, с. 75—76.
- Захаров С. М., Матасов Ю. К., Нечаева Л. П. Опыт применения синтетических материалов для палубных и защитно-декоративных покрытий судов речного флота. М., ЦБНТИ Мин. речного флота РСФСР, 1969.
- Матасов Ю. К. «Речной транспорт», 1966, № 8, с. 30—31.
- Матасов Ю. К., Дубиновский М. З. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1968, № 2, с. 40—42.



6. Матасов Ю. К., Дубиновский М. З. «Речной транспорт», 1968, № 2, с. 40—42.
7. Санжаровский А. Т. Докторская диссертация. ИФХ АН СССР, 1966.
8. Санжаровский А. Т. В кн.: Труды третьего международного конгресса по коррозии металлов, т. 3. М., «Мир», 1968, с. 118—120.
9. Бартенев Г. М., Гуль В. Е. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1961, т. 4, № 4, с. 394—397.

10. Журков С. Н., Нарзуллаев Б. Н. ЖТФ, 1953, т. 23, № 10, с. 1677—1679.
11. Журков С. Н., Томашевский Э. Е. В кн.: Некоторые проблемы прочности твердого тела. М.-Л., АН СССР, 1959, с. 68.
12. Матасов Ю. К. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 6, с. 39—41.
13. Бартенев Г. М. и др. Изв. АН СССР (механика и машиностроение), 1960, № 6, с. 176—178.

УДК 667.6:678.643'42'5:620.197.6

## Защита металла в агрессивных шахтных водах эпоксидно-хлоркаучуковыми покрытиями

Ф. К. АНДРЮЩЕНКО, В. И. ШАГАЙДЕНКО, Т. А. ХАДЖАЙ,  
П. И. МУЧНИК

(Харьковский политехнический институт им. В. И. Ленина,  
ВНИИ организации и механизации шахтного строительства)

Проведенные нами исследования показали, что потенциостатический метод оценки защитных свойств покрытий (Пк), использованный в работах [1—4], наиболее эффективен при исследовании лакокрасочных Пк в процессе долговременных испытаний в агрессивных средах.

С помощью этого метода мы изучили следующие покрытия, работающие в агрессивных средах:

- грунтовкой ХС-010 — 2 слоя;
- эмалью КЧ-749 без грунта — 3 слоя;
- эмалью КЧ-749 (2 слоя) по ХС-010 (1 слой);
- эпоксидно-хлоркаучуковым составом КЧ-1 (КЧ-749 : смола ЭД-16 — 10 : 1) — 3 слоя;
- составом КЧ-II (КЧ-749 : ЭД-16 — 5 : 1) — 3 слоя.

Составы КЧ-I и КЧ-II отверждались полиэтиленполиамином (15% от массы ЭД-16); срок жизнеспособности композиций 6—8 ч. На этих составах было исследовано влияние эпоксидной смолы ЭД-16, добавки которой увеличивают химическую стойкость хлоркаучуковой эмали и ее адгезию к металлу.

Покрытия наносились по опескоструенной и обезжиренной поверхности образцов — пластинок из стали марки Ст. 3; края их изолировались дополнительно церезино-парафиновой замазкой. Рабочая поверхность образцов составила 75—80 см<sup>2</sup>. Испытания проводились путем полного погружения в воды\* с pH 1,7 и 10.

Поляризационные кривые снимались в стандартном 0,5 н. растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в потенциостатическом режиме.

Поляризационные кривые, снятые с окрашенных образцов, сохраняют все характерные участки поляризационных кривых незащищенного металла.

\* Составы:

pH=1 (Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>—106; Ca<sup>2+</sup>—392; Mg<sup>2+</sup>—20; Cl<sup>—</sup>—241; SO<sub>4</sub><sup>2—</sup>—914 мг/л)  
pH=7 (Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>—752; Ca<sup>2+</sup>—342; Mg<sup>2+</sup>—130,5; Cl<sup>—</sup>—180; SO<sub>4</sub><sup>2—</sup>—2564; HCO<sub>3</sub><sup>—</sup>—187 мг/л)  
pH=10 (Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>—23; Ca<sup>2+</sup>—418; Mg<sup>2+</sup>—35; Cl<sup>—</sup>—195; SO<sub>4</sub><sup>2—</sup>—831; HCO<sub>3</sub><sup>—</sup>—122 мг/л).

Это показывает, что основную защитную функцию выполняет поляризационное сопротивление окрашенного металла, значительно превышающее омическое сопротивление лакокрасочной пленки. В случае отслаивающегося Пк, имеющего весьма низкое сопротивление, поляризационная кривая превращается в прямую  $E= Ri$  ( $E$  — потенциал;  $R$  — удельное омическое сопротивление;  $i$  — плотность тока).

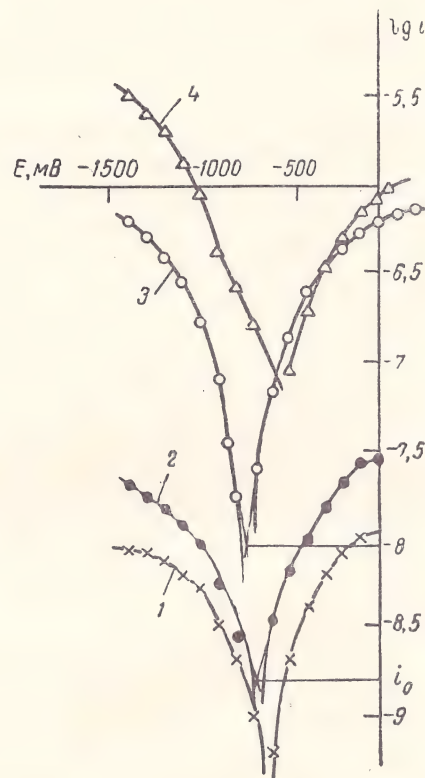


Рис. 1. Зависимость логарифма плотности тока от потенциала для покрытий при различных сроках испытания:

1 — КЧ-II, 38 сут, pH 1,  $\lg i_0 = -9,08$ ; 2 — КЧ-II, 49 сут, pH 1,  $\lg i_0 = -8,80$ ; 3 — КЧ-II, 9 мес 18 сут, pH 1,  $\lg i_0 = -8,00$ ; 4 — КЧ-749 по ХС-010, 10 мес 17 дней, pH 10,  $\lg i_0 = -7,15$ .



При всех исследованиях Пк получаемая экспериментально зависимость тока от потенциала представляет собой сумму собственно поляризационной части и прямой, обусловленной вкладом омического сопротивления.

Перестраивая поляризационные кривые в координатах Таффеля, можно определить плотность тока саморастворения и, воспользовавшись преобразованной формулой второго закона Фарадея, рассчитать скорость коррозии окрашенного металла:

$$H = \frac{10A \cdot t}{z \cdot F \cdot d \cdot 2,3} i_0 \text{ [мм/год]} \quad (1)$$

где  $A$  — атомный вес металла, г/г-экв;  $z$  — валентность;  $F$  — число Фарадея;  $d$  — плотность стали Ст. 3;  $t$  — временной коэффициент (количество секунд в году);  $i_0$  — плотность тока саморастворения, А/см<sup>2</sup>.

На рис. 1 изображены поляризационные кривые исследуемых составов при различных сроках испытания, построенные в координатах Таффеля. Как видно из рисунка, кривые не всегда подчиняются уравнению Таффеля  $E = A + B \lg i$  ( $A$  и  $B$  — константы Таффеля). Искажение вносит омическое сопротивление лакокрасочной пленки. Так как поляризационное и омическое сопротивление включены последовательно, то  $E = A + B \lg i + Ri$ .

Константы  $A$ ,  $B$  и  $R$  определяются численным решением системы уравнений, каждое из которых записывается для определенной точки в катодной

части кривой:

$$\begin{aligned} E_1 &= A + B \lg i_1 + R \cdot i_1 \\ E_2 &= A + B \lg i_2 + R \cdot i_2 \\ E_3 &= A + B \lg i_3 + R \cdot i_3 \end{aligned} \quad (2)$$

Из уравнений (2) определяют, как правило,  $R$  и константу  $B$ . Для исследованных Пк во всех средах после годичных испытаний  $B = 0,30 \pm 0,1$ , т. е. практически совпадает со значением константы Таффеля для незащищенного металла. Значения  $R_{ом}$  колеблются от  $5 \cdot 10^6$  Ом·см<sup>2</sup> (для КЧ-II в среде с рН 10) до значений ниже чувствительности метода (КЧ-749 в среде рН 1 и 7). Чувствительность метода  $R \approx 10^3$  Ом·см<sup>2</sup>.

При старении в агрессивных средах лакокрасочная пленка разрушается, уменьшается поляризационное и омическое сопротивление, скорость коррозии металла  $H$  увеличивается.

На рис. 2 показана рассчитанная по уравнению (1) скорость коррозии под защитными Пк в зависимости от срока испытаний в агрессивных средах. Как видно из рисунка, наилучшими защитными свойствами обладает грунтовка ХС-010, которая в среде с рН 1 разрушается за 1—2 мес, а в среде с рН 7 и 10 — за 5—7 мес. Эмаль КЧ-749 также не обладает достаточной химической стойкостью, независимо от того, наносится ли она по грунту или без грунта. Введение в хлоркаучуковую эмаль смолы ЭД-16 повышает стойкость Пк.

Состав КЧ-I обладает наибольшей химической стойкостью; КЧ-II дороже и менее стоек.

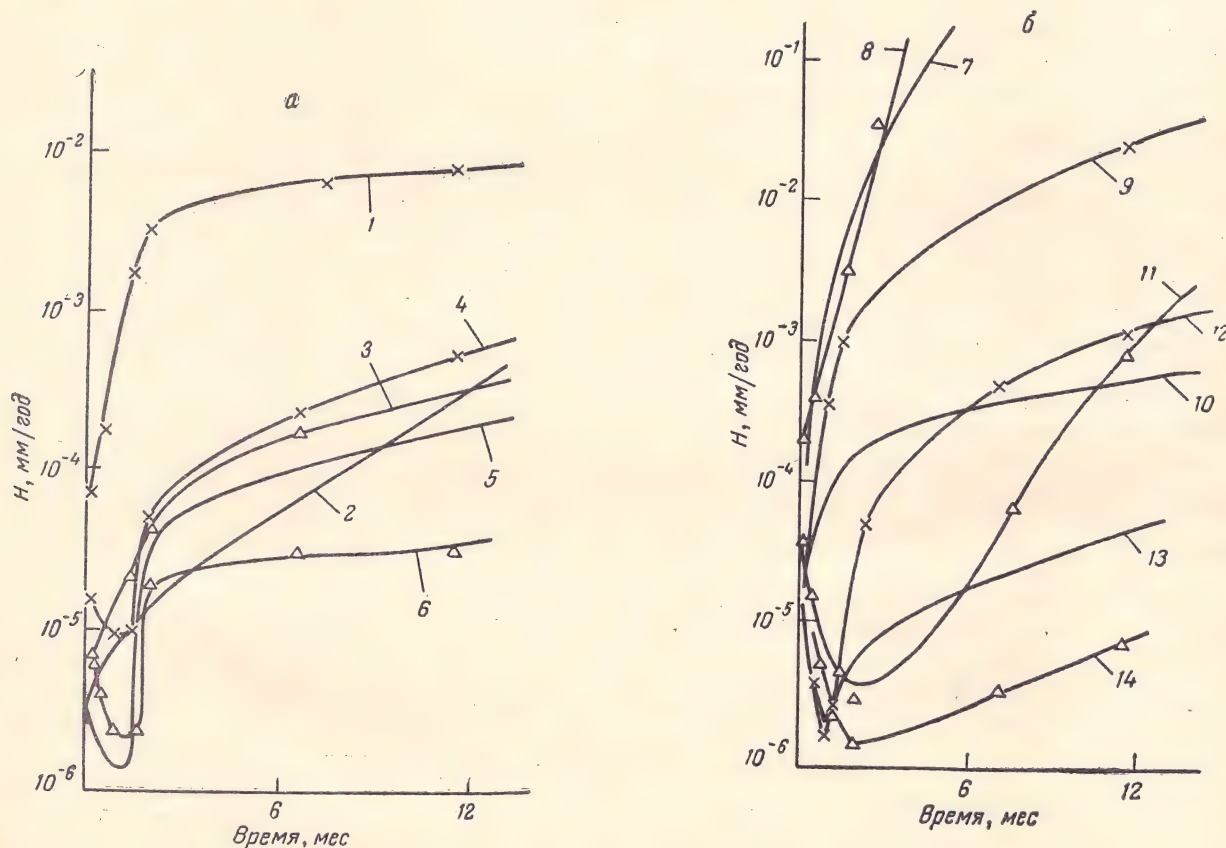


Рис. 2. Зависимость скорости коррозии  $H$  стали под покрытием от срока испытаний (а, б — для разных покрытий): 1—3 — КЧ-749 по ХС-010, рН 1, 7 и 10 соответственно; 4—6 — КЧ-II, рН 1, 7 и 10 соответственно; 7 и 8 — ХС-010, рН 7 и 10; 9—11 — КЧ-749, рН 1, 7 и 10; 12—14 — КЧ-I, рН 1, 7 и 10.



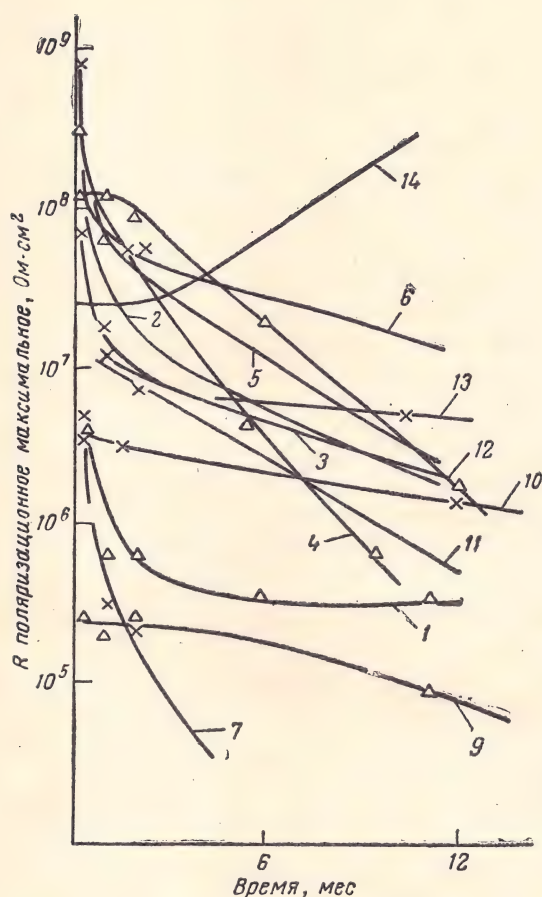


Рис. 3. Зависимость максимального поляризационного сопротивления окрашенного металла от срока испытаний (1—14 — см. рис. 2).

У эпоксидно-хлоркаучуковых составов после 2—3 мес испытаний наблюдается минимальная скорость коррозии. Это, по-видимому, связано с тем, что в это время происходит набухание Пк и поры частично закрываются. Затем начинается разрушение Пк и  $H$  растет.

Дополнительной характеристикой защитных свойств лакокрасочного Пк может служить дифференциальное поляризационное сопротивление, вычисленное по формуле

$$R_{\text{пол}} = \frac{\Delta E}{\Delta I} S \quad (3)$$

УДК 678.029.5:676

## Поверхностное окрашивание листового картона и изделий из него

М. Л. ИОШПЕ

(НПО «Лакокраскокрытие»)

**К**артон из окрашенной древесной массы имеет малую декоративность, низкие механические свойства и высокую водопроницаемость. Сотрудниками нашего объединения\* выполнены работы, позволившие рекомендовать для внедрения в промышленность лакокрасочные материалы и технологию

где  $\Delta E$  — интервал потенциала, В;  $\Delta I$  — изменение тока в интервале  $\Delta E$ , А;  $S$  — площадь образца;  $R_{\text{пол}}$  — значение поляризационного сопротивления в середине интервала  $\Delta E$ .

Зависимость  $R_{\text{пол}}(E)$  и полученные из уравнения (2) значения констант  $B$  и  $R$  позволяют оценить вклад омического и поляризационного сопротивлений в общее сопротивление Пк. Так,  $R_{\text{пол}}(E)$  для окрашенного металла повторяет форму  $R_{\text{пол}}(E)$  для незащищенного металла, но для Пк со значительным  $R_{\text{ом}}$  максимум в точке стационарного потенциала более низкий и пологий. Наибольшие значения  $R_{\text{пол}}$  дают эпоксидно-хлоркаучуковые Пк, особенно в среде с рН 7 и 10.

На рис. 3 приведена зависимость максимального  $R_{\text{пол}}$  от срока испытаний в различных агрессивных средах. Сравнение его значений с  $R_{\text{ом}}$  показывает, что омическое сопротивление составляет не более 10—15%.  $R_{\text{пол max}}$  и  $H$  для исследованных Пк связаны достаточно однозначно.

Итак, предлагается для характеристики защитных свойств покрытия в агрессивных шахтных водах использовать скорость подпленочной коррозии. Последняя может быть определена на основании потенциостатических измерений.

Экстраполяцией зависимости  $H(t)$  до скорости коррозии 0,1 мм/год может быть определен срок службы покрытия в данной агрессивной среде.

Для применения в шахтных водах рекомендуется состав КЧ-1 как наиболее химически стойкий.

Хлоркаучуково-эпоксидные покрытия внедрены на шахте Дуванная-2 для защиты металлоконструкций армировки и поверхности копра главного ствола. Результаты более чем двухлетних испытаний свидетельствуют об их высокой антикоррозионной стойкости.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Айзенфельд Ц. Б. и др. ЖПХ, 1962, т. 35, № 8, с. 1759—1765.
2. Айзенфельд Ц. Б. и др. ЖПХ, 1964, т. 37, № 8, с. 1748.
3. Айзенфельд Ц. Б. и др. «Защита металлов», 1968, т. 4, № 2, с. 195—198.
4. Обносков В. В. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 3, с. 30—31.

\* В экспериментальной работе участвовали Л. П. Миронина, В. Е. Ряшенцева и Т. Д. Глебова.

гию поверхностной окраски картона и изделий из него. Такой окрашенный картон декоративен и обладает значительно более высокими физико-механическими свойствами, а изделия из него приобретают новые эксплуатационные качества.

**Окраска картона.** В автомобильной промышленности картон применяется для изготовления деталей обивки и внутренней отделки кабины шофера в легковом автомобиле. Перед нами была постав-



лена задача — разработать технологический процесс окраски картона с толщиной 2,25 мм и подобрать лакокрасочные материалы, обеспечивающие получение дешевого и недефицитного черного глянцевого покрытия, не уступающего по декоративности лучшим зарубежным образцам. Покрытие (Пк) должно быть достаточно эластичным, так как окрашенный картон должен выдерживать изгиб вокруг стержня диаметром не более 35 мм, быть стойким к тиснению, обеспечивать вырубку из него деталей и отверстий без разрывов и заусенцев. Покрытие необходимо также обладать стойкостью при 5-кратной промывке мыльной водой, пониженной водопоглощаемостью и деформацией (линейная деформация окрашенного картона после выдержки в воде в течение 2 ч не более 0,2—0,35%, а после сушки не более 0,5—0,8%).

Были испытаны серийные эмали черного цвета — нитроцеллюлозная НЦ-1100, алкидно-стирольная МС-17, эмаль ХС-77 на основе сополимера винилхлорида с винилденхлоридом, а также лаки — нитроцеллюлозные АВ-4 д/в и НЦ-241М, перхлорвиниловый ХСЛ\*.

Испытания производились на образцах из картона размером 20×30 см. Окраска велась методом пневматического распыления в 2 слоя. Было отмечено, что эмали НЦ-1100 и МС-17 и лак АВ-4 д/в поднимают ворс на поверхности картона, что делает Пк после высыхания недостаточно декоративным. Из испытанных материалов только эмаль ХС-77 не поднимает ворса и обеспечивает получение декоративной пленки. При использовании водных составов — акриловой эмульсии марки А и поливинилацетатной эмульсии (ПВА) в качестве подслоя под эмали НЦ-1100 и МС-17 удалось получить Пк хорошего внешнего вида; поднятия ворса при такой подготовке не наблюдается. Так как покрытие эмалью ХС-77 — матовое, а эмалью НЦ-1100 — глянцевое, при нанесении второго слоя в ХС-77 добавлялся лак ХСЛ, в НЦ-1100 — матовый лак НЦ-241М.

При соотношении ХС-77 : ХСЛ = 30 : 70 (вес. %) и НЦ-1100 : НЦ-241М = 70 : 30 (вес. %) получаются Пк, полностью соответствующие по внешнему виду и цвету импортному эталонному образцу.

Образцы картона, окрашенные по различным вариантам, были испытаны на водонабухаемость, стойкость к вырубке и тиснению, линейную деформацию, прочность при изгибе, стойкость к промывке мыльной водой.

Водонабухаемость определялась по ОСТ 10086—39 МИ-32. Вырубка и тиснение производились на автоматических прессах ВНИИ бумаги. Прочность при изгибе определялась прибором ШГ на стержнях диаметром 25 и 35 мм. Для определения стойкости к 3%-ному мыльно-содовому раствору окрашенные образцы промывались 5 раз\*\* по 1—2 мин этим раствором с помощью фланели.

Определение линейной деформации (одного из основных показателей по ГОСТ 7628—55 на картон) производилось на образцах 22×22 см по следующей методике. Через центр образца проводили две линии, на концах которых (отступив около 10 мм от кромок) лезвием бритвы наносили две отметки; расстояние между последними измерялось линейкой. Образцы в одном случае помещались на 2 ч в сосуд с водой (при опре-

делении линейной деформации после выдержки в воде), в другом случае на 3—4 ч в термостат при 100—105 °С (при определении деформации при сушке). После испытаний повторно замерялись расстояния между отметками.

Установлено, что картон с лакокрасочным покрытием имеет в 4—7 раз меньшую водонабухаемость, чем неокрашенный (5% с эмалью ХС-77+лак ХСЛ, 8—9% с эмалями НЦ-1100 и МС-17). Картон, окрашенный всеми испытанными материалами, обладает стойкостью к промывке мыльно-содовым раствором и прочностью к вырубке и тиснению. Прочность при изгибе у неокрашенного картона и покрытого эмалями НЦ-1100 и МС-17 составляет 35 мм, эмалью ХС-17 — 25 мм.

Линейная деформация после пребывания в воде у неокрашенного картона 0,3—0,5 мм, после сушки 0,5—0,7 мм и более; у образцов со всеми вариантами Пк — 0 и 0,3—0,4 мм соответственно.

На основании полученных результатов выбраны следующие две системы Пк, полностью удовлетворяющие декоративным и эксплуатационным требованиям к окрашенному картону:

|   | I система                                 | II система            |
|---|---|-----------------------|
| Материал 1 слоя .   | ХС-77                                     | Акриловая эмульсия А* |
| Сушка 1 слоя . .  | 18—23 °С, 15 мин<br>или 60 °С, 7 мин      | 18—23 °С, 5—7 мин     |
| Материал 2 слоя .   | ХС-77+ХСЛ                                 | НЦ-1100               |
| Сушка 2 слоя . .  | 18—23 °С, 15 мин**<br>или 60 °С, 7 мин*** | 18—23 °С, 10 мин      |
| Материал 3 слоя .   | —   | НЦ-1100+НЦ-241М       |
| Сушка 3 слоя . .  | —   | 18—23 °С, 10 мин**    |
| Рабочая вязкость, с, по ВЗ-4 . . . .                          | 17—18                                     | 20                    |
| Разбавитель . . . .   | Р-4                                       | № 646                 |
| Общая стоимость материалов для окраски 1 м <sup>2</sup> , коп | 16  | 34                    |

\* Применение эмульсии вязкостью 13 с не только улучшает внешний вид Пк, но и повышает с 34 до 25 мм прочность при изгибе.

\*\* Выдержка картона перед складированием—1 ч после сушки.

\*\*\* Выдержка картона перед складированием—30 мин после сушки.

Материалы наносятся пневмораспылением при давлении воздуха не выше 3—4 ат.

Рекомендованные материалы выпускаются серийно, недороги. Разработанный технологический процесс окраски картона внедрен на Серпуховской бумажной фабрике, которая выпускает окрашенный картон для Волжского автозавода.

**Окраска изделий из картона** (коробок, лотков, бункеров) для хранения, насыпки и переноски порошкообразных и кристаллических веществ. Лакокрасочные Пк для изделий из картона должны быть ровными и гладкими, без трещин, шероховатостей и наплывов, не пачкать и не загрязнять содержимое изделий, не разрушаться и не изменять свойств при 10-кратной промывке их спиртами, растворителями, мыльно-содовым раствором. В отдельных случаях требуется электропроводность ( $\rho_v$  в пределах  $10^5$ — $10^6$  Ом·см), стойкость в условиях вакуума и повышенной температуры. Пк должно быть технологичным, дешевым и недефицитным.

Для изделий, Пк которых должны обладать химической и водостойкостью, испытывались лаки ХСЛ, ХС-76 и основа эмали ХС-717; при эксплуатации в вакууме (остаточное давление 10 мм рт. ст.)

\* Два последних — для добавления в эмаль.

\*\* Ежедневно производилась одна промывка.



и при повышенной температуре были выбраны лаки ПФ-170, МС-25 и основа эмали АЛ-70 жаростойкой (эти материалы устойчивы в вакууме на металлических подложках). В качестве добавки, обеспечивающей электропроводность Пк, к лакам добавлялся графит черный аморфный (ГОСТ 5420—50) в количестве 10, 15 и 30% от массы лаков.

Испытания двух- трехслойных Пк проводились на образцах из картона и непосредственно на изделиях.

В соответствии с техническими требованиями, окрашенные образцы испытывались на адгезию, стойкость к 10-кратной промывке отдельными реагентами: 3%-ным мыльно-содовым раствором, спиртами (этиловым, бутиловым), растворителями (бензолом, ксилолом, толуолом, бензольно-бутанольной смесью), а затем последовательно всеми названными материалами. У электропроводящих покрытий до и после указанных испытаний замерялось  $\rho_v$ . Стойкость к вакууму и повышенной температуре определялась в вакуум-сушильном шкафу (остаточное давление 10 мм рт. ст., температура 100°C) в течение 2—3 ч. Для сравнения испытывались аналогичные Пк, высушенные в конвекционной сушильной камере.

Установлено, что наибольшей химической стойкостью на картоне обладает 2—3-слойное Пк лаком ХСЛ. Для достижения электропроводности в этот лак необходимо добавить 30 вес. % графита. Удельное электрическое сопротивление Пк после воздействия перечисленных выше реагентов практически

не изменяется и остается в пределах  $10^5$ — $10^6$  Ом·см. Чтобы пленка не «пачкала», второй слой слегка шлифуют наждачной шкуркой № 6—7 и перекрывают слоем лака ХСЛ без графита.

Для получения электропроводного покрытия, стойкого в вакууме при 100°C, могут быть успешно использованы лаки ПФ-170 и МС-25, с 15% графита черного\* от массы лака.

На основании проведенной работы рекомендуется следующее.

1. Для окраски изделий из картона, подвергающихся в процессе эксплуатации многократной промывке и протирке спиртами, растворителями и мыльно-содовым раствором — 2—3-слойное покрытие лаком ХСЛ. Если при этом пленка должна быть электропроводящей, требуется двухслойное покрытие лаком ХСЛ с 30% графита черного.

2. Для изделий, эксплуатирующихся в условиях вакуума, повышенной температуры и подвергающихся промывке спиртами и раствором соды, — двухслойное покрытие лаками ПФ-170 или МС-25 с 15% графита черного аморфного.

Если пленка «пачкает» — наносят 3-й слой лака без графита.

\* При введении в эти лаки 30% графита результаты менее стабильны.

УДК 667.6:678.643'42'5

## Выбор оптимальной концентрации изоцианатного отвердителя для эпоксидной смолы Э-41

Л. М. ВИНОГРАДОВА, Г. И. КРУС, Т. Н. ГУРЕВИЧ, А. Т. САНЖАРОВСКИЙ

(ГИПИ ЛКП, ИФХ АН СССР)

Изоцианаты являются весьма перспективным классом отвердителей для эпоксидных лакокрасочных материалов. Однако имеется мало данных об условиях отверждения эпоксидных смол изоцианатами, об оптимальных количествах отвердителя и т. п., что затрудняет составление рецептур. Поэтому нами были проведены исследования влияния концентрации 2,4-толуилendiизоцианата (продукт 102Т, МРТУ 6-02-283—65) и режимов формирования на механизм отверждения, структуру и свойства эпоксидной смолы и пигментированных композиций на ее основе.

В результате проведенной работы рекомендованы оптимальные количества продукта 102Т для отверждения смолы Э-41 в эмалях.

В работе использовали образцы смолы Э-41 (мол. вес. 1015) с содержанием 10,5% эпоксидных и 4,7% гидроксильных групп, хромат стронция, окись хрома и тальк с удельной поверхностью (по низкотемпературной адсорбции азота) 2,5; 2,1 и 1,9 м<sup>2</sup>/г соответственно.

Образцы в виде пленок формировали на алюминиевой фольге из раствора в растворителе Р-14 наливом или распылением. Степень отверждения покрытий (Пк) определяли по

изменению модуля упругости  $E$ , разрывной прочности  $\sigma_r$  и разрывного удлинения  $\epsilon_r$  свободных пленок толщиной 120—150 мкм [1] и контролировали методом ИК спектроскопии. Структуру композиций исследовали с применением метода кислородного травления [2], используя микроскоп УЭМВ-100а.

В описываемой работе изучали кинетику отверждения пленок на основе смолы Э-41 с содержанием 20; 33,3; 40 и 50% (в расчете на сухую смолу) продукта 102Т при 80 и 120°C (20% соответствует стехиометрическому количеству отвердителя).

Из рис. 1 видно, что повышение концентрации отвердителя приводит к увеличению скорости роста  $\sigma_r$  и  $\epsilon_r$  и практически не сказывается на величине  $E$ . Стабильные значения  $\sigma_r$  и  $\epsilon_r$  достигаются при стехиометрическом содержании отвердителя к 4 ч, при избыточном — к 3 ч отверждения при 120°C. Аналогичные кинетические зависимости были получены для пленок, отвержденных при 80°C. При этой температуре  $\sigma_r$  и  $\epsilon_r$  становятся стабильными к 6 ч отверждения при избыточном количестве отвердителя и к 14—15 ч — при стехиометрическом. Из рисунка видно, что избыток 102Т не ухудшает физико-механических свойств Пк и ускоряет процесс отверждения смолы.



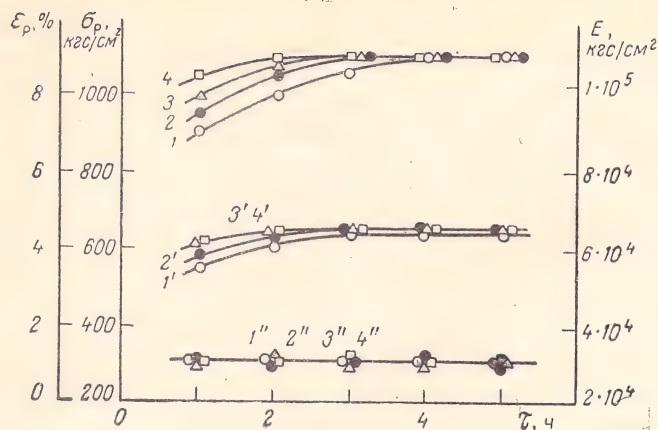


Рис. 1. Зависимость разрывной прочности  $\sigma_p$  (1—4), разрывного удлинения  $\varepsilon_p$  (1'—4') и модуля упругости  $E$  (1''—4'') при комнатной температуре от продолжительности отверждения при 120 °C пленок на основе 9-41 с различным содержанием 102Т:

1, 1', 1''—20%; 2, 2', 2''—33,3%; 3, 3', 3''—40%; 4, 4, 4''—50%.

За оптимальное количество было принято 33,3% 2,4-толуилendiизоцианата в расчете на сухую смолу.

Были выполнены ИК спектры (за недостатком места не приводятся) и определено изменение функциональных групп (рис. 2) композиции 9-41+102Т (33,3%). В качестве полосы «внутреннего стандарта» в гидроксильной области была выбрана полоса поглощения 2960  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям групп  $\text{CH}_2$ — и  $\text{CH}_3$ —, в области 2000—700  $\text{см}^{-1}$ —полоса поглощения ароматического кольца 1610  $\text{см}^{-1}$ . Как следует из рис. 2, постепенное уменьшение содержания изоцианатных групп (кр. 1) и значительное уменьшение свободных гидроксильных групп (кр. 2) происходит за первые 2 ч нагревания. В течение этого времени также наблюдается значительный рост поглощения

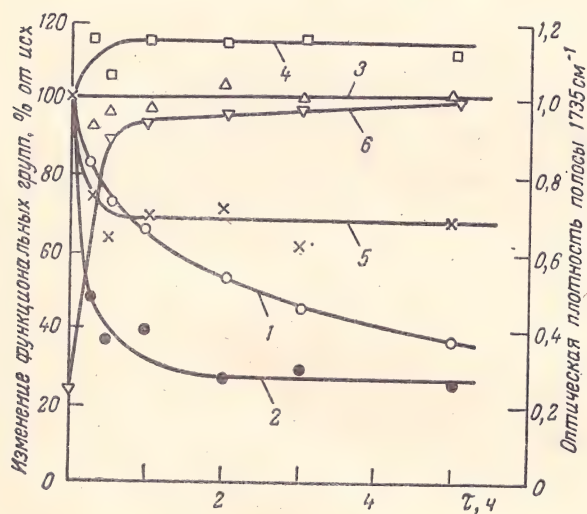


Рис. 2. Изменение функциональных групп в композиции 9-41+102Т (33,3%) в процессе отверждения при 120 °C.

1 —  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$  (2280  $\text{см}^{-1}$ ); 2 —  $\text{OH}$  несвяз. (3560  $\text{см}^{-1}$ ); 3 —  $\text{OH}$  связ. (3450  $\text{см}^{-1}$ ); 4 —  $\text{NH}$  (3330  $\text{см}^{-1}$ ); 5 —  $\text{CH}-\text{CH}_2$  (915  $\text{см}^{-1}$ ); 6 — изменение оптической плотности.

в области 1735  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует об образовании урановых связей [3, с. 127]. Неожиданным явилось небольшое (до 60% от исходного содержания) изменение эпоксидных групп в процессе отверждения (см. кр. 5), по-видимому, в результате того, что изоцианат был взят в значительном избытке. Химизм установленного участия в реакции эпоксидных групп требует дальнейшего изучения.

В таблице представлены обобщенные результаты исследования влияния пигментов и талька на  $E$  и прочностные характеристики Пк при избыточном количестве 102Т.

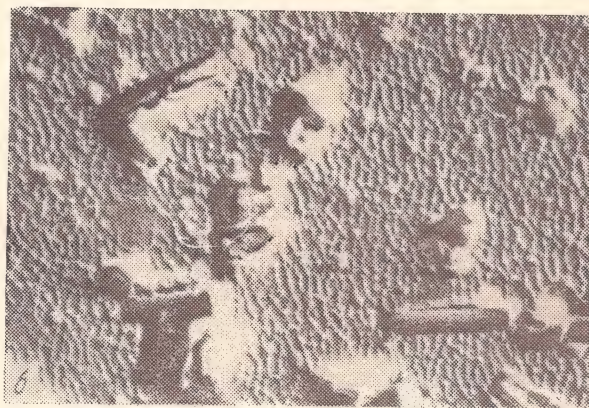


Рис. 3. Электронномикроскопические фотографии покрытий (32 000 ×) 9-41 + ТДИ (33,3%) (а); 9-41 +  $\text{SrCrO}_4$  (б); 9-41 +  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  +  $\text{SrCrO}_4$  + тальк (в).



**Физико-механические свойства покрытий, отвержденных  
при 120 °С в течение 3 ч**

| Материал покрытия  | Соотно-<br>шение<br>связующее:<br>пигмент,<br>об. % | E,<br>кгс/см <sup>2</sup> | $\sigma_p$ ,<br>кгс/см <sup>2</sup> | $\epsilon_p$ ,<br>% |
|--|---|---------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| Э-41 + 102Т . . . . .  | —   | 31 · 10 <sup>3</sup>      | 1100                                | 4,5                 |
| Э-41 + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .                        | 1:0,18  | 43 · 10 <sup>3</sup>      | 520                                 | 2,8                 |
| Э-41 + SrCrO <sub>4</sub> . . . . .                                    | 1:0,05  | 34 · 10 <sup>3</sup>      | 574                                 | 3,0                 |
| Э-41 + тальк . . . . .   | 1:0,24  | 47 · 10 <sup>3</sup>      | 450                                 | 1,4                 |
| Э-41 + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SrCrO <sub>4</sub> + тальк . . | 1:0,47  | 63 · 10 <sup>3</sup>      | 490                                 | 1                   |

Введение пигментов и талька не оказывает влияния на время отверждения. Как и у непигментированных Пк, стабильные физико-механические свойства достигаются к 3 ч отверждения при 120 °С. Можно полагать, что окись хрома, хромат стронция и тальк в изученных концентрациях не оказывают заметного влияния на химизм отверждения смолы в объеме.

Электронномикроскопические исследования пленок выявили, что ненаполненная смола имеет нечетко выраженную глобулярную структуру (рис. 3, а). В присутствии хромата стронция и талька полимерная матрица имеет структуру глобулярного типа с несколько вытянутой формой структурных элементов (рис. 3, б). В присутствии окиси хрома наблюдается глобулярная структура полимерной матрицы. Как следует из рис. 3, б, введение отдель-

но пигментов и талька не вызывает значительного изменения морфологии полимерной матрицы. При совместном введении пигментов глобулярную структуру выявить не удалось при данном режиме травления (рис. 3, в). Изменение надмолекулярной структуры полимера вызвано увеличением общей объемной концентрации пигментной части. Таким образом, перестройка надмолекулярной структуры смолы Э-41, отвержденной 102Т, при наполнении, как и при использовании для отверждения гексаметилендиамина [4], связана с ростом объемной концентрации наполнителя [5].

Итак, для отверждения смолы Э-41 рекомендуется вводить 33,3% 2,4-толуиленидиизоцианата (продукт 102Т) в расчете на сухую смолу; отверждение готовых к употреблению лакокрасочных материалов следует проводить при 120 °С в течение 2—3 ч.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Санжаровский А. Т. Передовой научно-технический и производственный опыт, № 2-64-1323/31. М., ГОСИНТИ, 1964, с. 1.
2. Киселев М. Р., Евко Э. И., Лукьянович В. М. Зав. лаб., 1966, № 2, с. 201.
3. Благонравова А. А., Непомнящий А. И. Лаковые эпоксидные смолы. М., «Химия», 1970, с. 127.
4. Виноградова Л. М., Санжаровский А. Т. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1973, № 1, с. 65—67.
5. Крус Г. И., Санжаровский А. Т. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1970, № 3, с. 27—29.

УДК 667.6:678.643-42-5

## Стойкость эпоксидных покрытий к эрозионному изнашиванию

З. П. ГРОЗИНСКАЯ, А. А. БИТТЕР, Н. Г. ВАСИЛЬЕВА, П. И. ЗУБОВ

(ИФХ АН СССР, ГИПИ ЛКП)

**Э**розионный износ — один из видов интенсивного разрушения материалов, в том числе лакокрасочных покрытий (Пк). Ранее [1] была показана возможность эффективной защиты полиуретановым Пк поверхности стеклопластика от воздействия твердых частиц абразива.

Задачей излагаемой работы было изучение зависимости износостойкости эпоксидных Пк от условий их формирования (способа нанесения, температуры и времени отверждения) с целью создания Пк с повышенной устойчивостью к этому виду разрушения материалов. Износостойкость определяли по гостированному методу [2], с некоторым отличием: за критерий изнашивания принимается не объем падающего и истирающего абразива, а долговечность — время сопротивления полимера износу до подложки. Результаты испытаний по указанному методу сопоставлялись с данными испытаний по методу, описанному в работе [3]. Деформационные свойства пленок определяли аналогично работе [4], твердость — по ГОСТ 5233—50.

Объектом исследования являлись лаковые Пк на основе эпоксидных лаков ЭП-079 и ЭП-547 толщи-

ной 80—90 мкм. Эпоксидные смолы и лаки растворяли в Р-14 до вязкости 20—22 с по ВЗ-4 при 20 °С. Наносили распылителем КРУ-1 тремя слоями до необходимой толщины, с промежуточной сушкой каждого слоя 20 мин при 180 °С. При наливке растворитель и режим сушки использовали те же, вязкость подбирали с учетом получения однослойного покрытия необходимой толщины.

На рис. 1 и 2 приведены результаты испытаний долговечности и твердости Пк. Долговечность определяли при 20, твердость\* — при 100 °С. Выявлено существенное влияние физических факторов процесса формирования на долговечность лаковых Пк на основе ЭП-547 и значительно меньшее — на ЭП-079.

При всех режимах отверждения соблюдается однозначная зависимость — долговечность примерно в 2 раза выше у Пк, полученных наливом, а твердость выше у Пк, нанесенных распылением. Эти же параметры в зависимости от длительности сушки

\* Изменение твердости при комнатной температуре не позволяло выявить различие из-за значительной прочности и жесткости Пк.



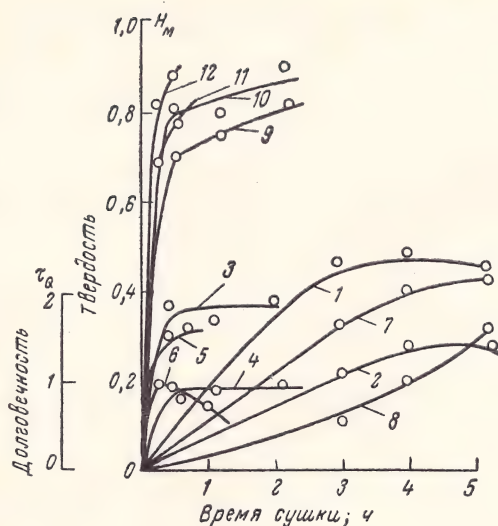


Рис. 1. Зависимость долговечности (кр. 1—6) и твердости (кр. 7—12) покрытий ЭП-547 от времени сушки, температуры отверждения (1, 2, 7, 8—120 °С; 3, 4, 9, 10—180 °С; 5, 6, 11, 12—200 °С) и способа нанесения (1, 3, 5, 8, 9, 11—наливом; 2, 4, 6, 7, 10, 12—распылением).

изменяются противоположно — с ростом времени сушки долговечность снижается, а твердость возрастает. С повышением температуры отверждения Пк оптимум ее сдвигается в сторону меньшего времени сушки: 3—4 ч при 120 °С, 30—40 мин при 180 °С и 15—20 мин при 200 °С. Превышение этого времени способствует монотонному росту твердости Пк, но практически не отражается на их долговечности, а при 200 °С последняя снижается у Пк, нанесенных распылением. Большая твердость Пк, полученных распылением, по сравнению с наливом, связана с различными условиями их формирования. Трехкратный прогрев при достаточно высокой температуре, большая степень удаления растворителя способствуют большей жесткости и твердости пленок. При нанесении лаков наливом остав-

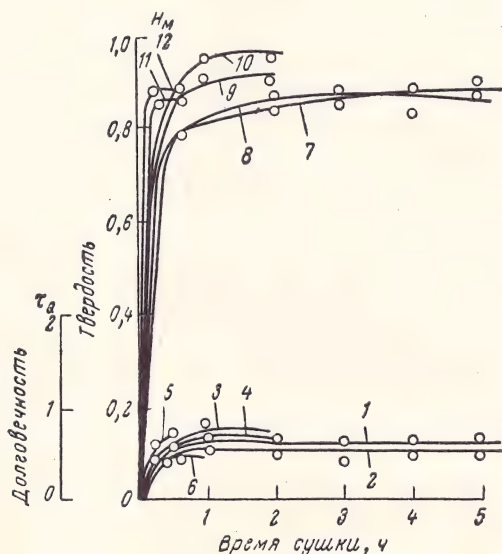


Рис. 2. Зависимость долговечности и твердости покрытий ЭП-079 от времени сушки, температуры отверждения и способа нанесения (1—12 — см. рис. 1).

шийся растворитель играет роль пластификатора — снижает твердость.

Кинетика долговечности при изнашивании хорошо согласуется с данными процесса их полимеризации (рис. 3). Экстрагирование Пк лаком ЭП-547 проводили в ацетоне, лаком ЭП-079 — в диметилформамиде. Покрытия, обладающие оптимальной эластичностью, «защиты» на 70% (кр. 1), являются более стойкими к эрозионному разрушению (см. кр. 1, рис. 1). Большая долговечность покрытий ЭП-547 связана с возможностью полимера переходить в высокоэластическое состояние в процессе изнашивания при более низких температурах. Повышение температуры формирования, нанесение Пк на подложки распылением, рост твердости приводят к снижению долговечности, так как она определяется при эрозионном разрушении скоростью развития релаксационных процессов. Большая износостойкость пленок ЭП-547, полученных наливом (по сравнению с нанесенными распылением), обусловлена также более низкой шероховатостью поверхности (в 2 раза) и меньшими (на 50—60%) значениями внутренних растягивающих напряжений.

Определение модуля упругости при 20 °С, как и твердости, не позволило выявить отличие деформационных свойств этих двух типов лаковых покрытий.

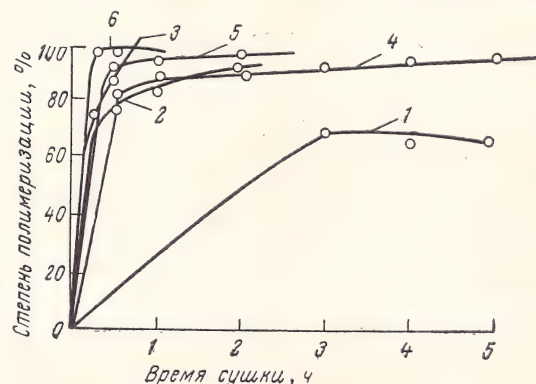


Рис. 3. Зависимость степени полимеризации лаков ЭП-547 и ЭП-079 от температуры отверждения (1—3 — ЭП-547; 4—6 — ЭП-079): 1—4—120 °С; 2—5 — 180 °С; 3—6 — 200 °С.

Только температурные зависимости деформации (рис. 4) и твердости позволили обнаружить различие эластичности и выяснить причину различной долговечности покрытий ЭП-547 и ЭП-079. Уже при 60 °С пленки лака ЭП-547 обнаруживают большие деформации и модуль упругости снижается. Повышение температуры до 100 °С незначительно изменяет мгновенный модуль упругости обоих лаков, но резко изменяется характер деформационной кривой пленок лака ЭП-547: проявляется высокоэластическая деформация и увеличение полной деформации в десятки раз (кр. 2). Пленки лака ЭП-079 не проявляют наличия высокоэластического состояния вследствие высокой жесткости и твердости даже при повышенных температурах (кр. 4).

Доказательством большей эластичности лака ЭП-547 служат результаты исследования деформационных свойств.



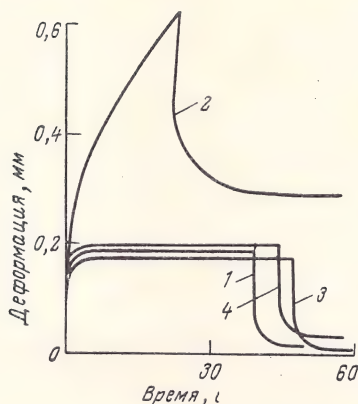


Рис. 4. Деформационные кривые покрытий лаками ЭП-547 и ЭП-079 при 20 (1, 3) и 100 °С (2, 4); напряжение 150 кгс/см<sup>2</sup>, пленки нанесены распылением и высушены за 3 ч при 180 °С.

Большая износостойкость покрытий на основе обоих лаков подтверждается результатами температурных испытаний, проведенных другим методом, имитирующим эрозийное разрушение [3]; за недостатком места данные не приводятся. Отметим только, что температурные зависимости износа можно разделить на три зоны, в которых разрушение Пк развивается по разным механизмам — хрупкому в зоне низких температур, вязкому — в высокоэластическом состоянии и критическому — при более высоких температурах.

Следует отметить большую чувствительность эрозийного вида изнашивания по сравнению с другими видами изнашивания ко всем изменениям, происходящим с Пк, и физико-механическими характе-

ристиками, определяемыми статическими методами. При ударном воздействии индентора важными являются адгезия Пк к подложке, величина деформированного объема (толщина Пк), состояние поверхности и изменение в структуре Пк. Эта «чувствительность» связана с резко неравномерным распределением деформации и напряжений в покрытиях при ударных нагрузках.

Таким образом, установлено, что большей стойкостью к эрозийному износу обладает покрытие на основе лака ЭП-547, по сравнению с покрытием ЭП-079.

Поскольку известно, что оба эти покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью, при требовании высокой износостойкости следует использовать лак ЭП-547.

Установлено также, что большая износостойкость у покрытия ЭП-547 наблюдается при нанесении лака наливом. Оптимальный режим сушки лака 3—4 ч при 120 °С, 30—40 мин при 180 °С или 15—20 мин при 200 °С.

Эти рекомендации были использованы при разработке и внедрении покрытий для защиты изделий, эксплуатирующихся в сильно запыленных районах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зубов П. И., Нестеренко А. А., Грозинская З. П. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1967, № 6, с. 29—32.
2. ГОСТ 7573—55. Метод испытания лакокрасочных покрытий на абразивное истирание.
3. Грозинская З. П., Васильева Н. Г., Зубов П. И. «Лакокрасочные материалы и их применение» (в печати).
4. Ребиндер П. А. В кн.: Труды ИФХ АН СССР, 1950, вып. 1, с. 5.

УДК 667.6:678-944:678.742.2

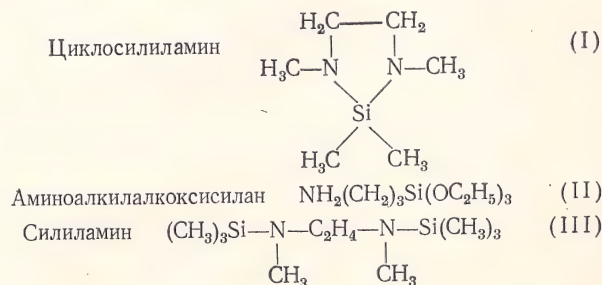
## Улучшение защитной способности лакокрасочных покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена

В. В. ОБНОСОВ, Ц. Б. АЙЗЕНФЕЛЬД, Л. С. БАТУРИНА, Г. С. ГОЛЬДИН,  
В. Э. МИХЛИН  
(ГИАП)

Для создания новых лакокрасочных материалов с хорошими свойствами при защите аппаратуры, коммуникаций и конструкций в химической промышленности перспективным является применение хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ). Известно [1, 2], что введение в ХСПЭ некоторых добавок позволяет улучшить ряд свойств покрытий (Пк). В качестве модифицирующих добавок для ХСПЭ могут быть использованы кремнийорганические отверждающие (структурирующие) агенты [3, 4].

Целью излагаемой работы является выбор кремнийорганических соединений, применяемых в качестве отвердителей для ХСПЭ, улучшающих защиту углеродистой стали от коррозии.

В качестве отвердителя применялись следующие соединения:



Возможность структурирования ХСПЭ вышеуказанными соединениями изучалась вискозиметриче-



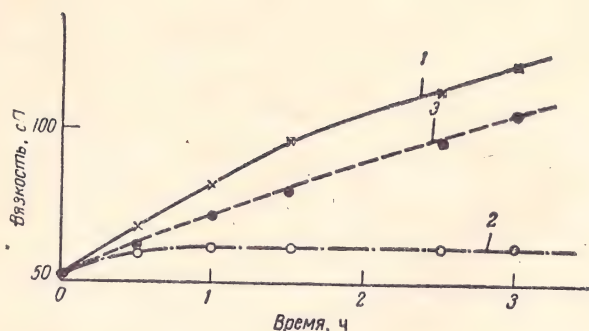


Рис. 1. Зависимость вязкости растворов ХСПЭ от структурирующей добавки:  
1 — циклосилиламин; 2 — аминоалкилалкоксисилан; 3 — силиламин.

ским методом по скорости нарастания вязкости 10%-ного раствора ХСПЭ в толуоле, отвержденного 2 вес. ч. отвердителей в виде 3%-ных толуольных растворов. Измерения проводились на шариковом вискозиметре Гепплера при 25 °С. Как показали результаты опытов (рис. 1), наибольшей активностью обладает циклосилиламин.

Определение физико-механических характеристик производилось на пленках, полученных из 15%-ного толуольного раствора ХСПЭ, структурированного 0,5—5 вес. ч. отвердителя. Для получения вулканизатов смесь, состоящую из 100 мл 15%-ного толуольного раствора ХСПЭ и соответствующего количества 3%-ного толуольного раствора отвердителя, выливали в форму и выдерживали на воздухе при комнатной температуре в течение 48 ч.

По полученным данным (табл. 1), применение в качестве отверждающего агента циклосилиламина дает возможность получать вулканизаты, обладающие хорошими физико-механическими свойствами.

Для исследования защитной способности Пк на углеродистой стали были проведены электрохимические и коррозионные испытания образцов, окрашенных лаками на основе ХСПЭ с различным количеством отвердителей I—III. Электрохимические

Таблица 1

| Отвердитель | Показатели                                 | Количество вводимого отвердителя (вес. ч. на 100 вес. ч. ХСПЭ) |      |      |      |
|-------------|--|--|------|------|------|
|             |  | 0,5  | 1    | 2    | 5    |
| I           | Сопrotивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> | 107  | 160  | 185  | 200  |
|             | Относительное удлинение, %                 | 400  | 600  | 600  | 550  |
| II          | Сопrotивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> | 48,0   | 53,8 | 66,5 | 76,5 |
|             | Относительное удлинение, %                 | 400  | 400  | 400  | 450  |
| III         | Сопrotивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> | 51,5   | 75   | 102  | 132  |
|             | Относительное удлинение, %                 | 800  | 700  | 600  | 600  |

исследования проводились методом гальваностатической поляризации окрашенных электродов из углеродистой стали (Ст. 3) в 0,5 н. растворе серной кислоты при 25 °С [5, 6]. За критерий оценки защитной способности Пк принималась степень снижения критического тока анодной пассивации окрашенного электрода по сравнению с неокрашенным электродом. Покрyтия толщиной 28—30 мкм наносились на опескоструенные электроды из Ст. 3 окунанием; сушка при комнатной температуре в течение 7 сут.

Как следует из табл. 2, лучшие показатели имеет Пк с 0,5 вес. ч. циклосилиламина. Введение других отвердителей в ХСПЭ менее эффективно.

Были также проведены коррозионные испытания стальных образцов, защищенных лаками ХСПЭ. Количество отвердителей было выбрано в результате электрохимических исследований: отвердитель I — 0,5 вес. ч., II и III — 2 вес. ч. на 100 вес. ч. ХСПЭ. Толщина покрытий составляла 100—110 мкм. Испытания проводились в 0,5 н. растворе серной кислоты при 25 °С в течение 1 года. Скорость коррозии образцов рассчитывалась по количеству железа, перешедшего в раствор электролита

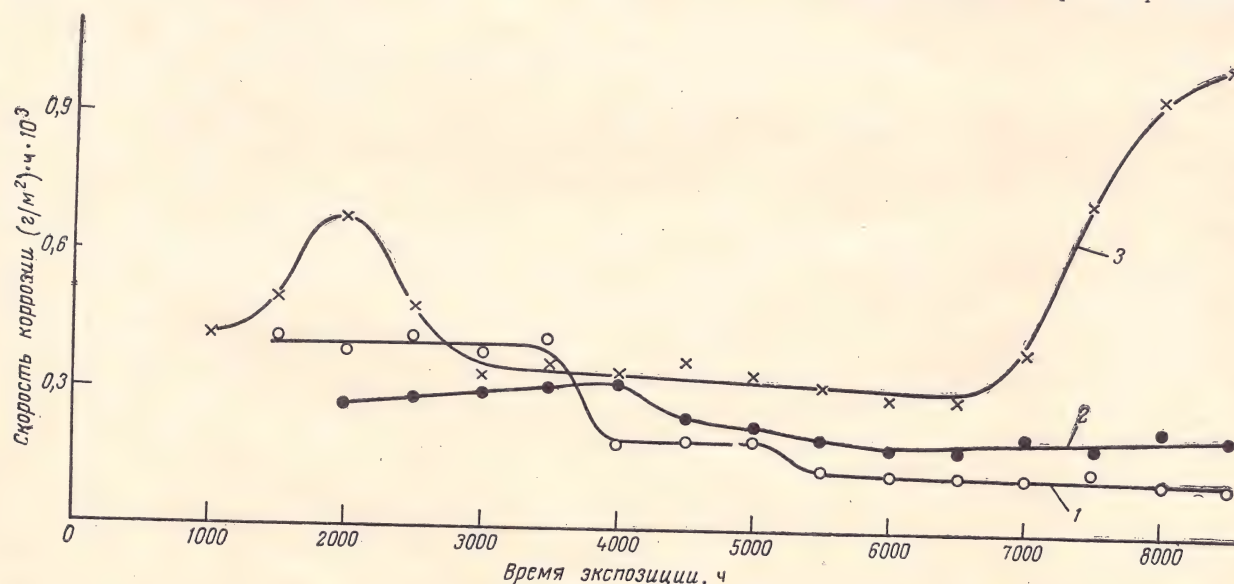


Рис. 2. Защитная способность покрытий ХСПЭ в зависимости от применяемого отвердителя:  
1 — 0,5 вес. ч. циклосилиламина; 2 — 2 вес. ч. аминоалкилалкоксисилана; 3 — 2 вес. ч. силиламина.



Таблица 2

| Отвердитель           | Критическая плотность тока начала анодной пассивации, мкА/см <sup>2</sup> , при содержании отвердителя, вес. ч. |     |      |      |      |
|-----------------------|---|-----|------|------|------|
|                       | 0   | 0,1 | 0,5  | 2    | 5    |
| Неокрашенный электрод | 149000  |     |      |      |      |
| I                     | 626   | 351 | 30,2 | 95,1 | 95,1 |
| II                    | 626   | 585 | 585  | 94,5 | 93,4 |
| III                   | 626   | 608 | 611  | 80,9 | 283  |

сквозь покрытие, которое определялось фотоколориметрическим методом [7, с. 29—30].

Результаты коррозионных испытаний приведены на рис. 2. В начальный период испытаний (1500—3000 ч) наименьшая скорость коррозии была у образцов, защищенных покрытием с отвердителем II, но уже после 4000 ч и далее — покрытием с отвердителем I.

Таким образом, по данным физико-механических, электрохимических и коррозионных испытаний оптимальными свойствами обладают Пк на основе ХСПЭ, отвержденного циклосилиламином (0,5 вес. ч. на 100 вес. ч. ХСПЭ).

В 1972 г. на Черкасском химическом комбинате покрытием на основе ХСПЭ, отвержденного 0,5 вес. ч. циклосилиламина, была защищена наружная поверхность промышленных аппаратов в производстве ионитов, а на Новомосковском химическом комбинате от атмосферной коррозии за-

щищены опытные участки кожухов теплоизоляции. В настоящее время покрытия находятся в хорошем состоянии.

Проведенные исследования показали, что использование циклосилиламинов в качестве отвердителей для хлорсульфированного полиэтилена позволяет получить лакокрасочный материал, способный давать покрытия на углеродистой стали, обладающие высокой защитной способностью в агрессивных средах и хорошими физико-механическими характеристиками.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Карякина М. И. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1970, № 2, с. 42—44.
2. Лозовик Г. Я. и др. Авт. свид. 230412. «Изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1968, № 34, с. 88.
3. Лозовик Г. Я. и др. Авт. свид. 312852. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1971, № 26, с. 78.
4. Михлин В. Э. и др. В кн.: Новые полимерные материалы, их переработка и применение в машиностроении. Тезисы докладов Всесоюзного совещания (19—21 сентября 1972). Запорожье, МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского и др., 1972, с. 181.
5. Айзенфельд Ц. Б. и др. ЖПХ, 1961, т. 35, № 8, с. 1759—1765.
6. Айзенфельд Ц. Б. и др. В кн.: Химия и технология азотных удобрений. Коррозия и электрохимия, вып. 6, ГИАП, 1968, с. 5—13.
7. Аналитический контроль производства в азотной промышленности, вып. 10. М., Госхимиздат, 1958, 116 с.

УДК 620.199:667.5.019.23

## Оценка устойчивости лакокрасочных покрытий к световому старению по их оптическим свойствам

Е. А. КАНЕВСКАЯ, А. М. ЩЕПИЛОВ, А. И. ЮХТИНА, П. И. ЗУБОВ  
(НПО «Лакокраспытие», ИФХ АН СССР)

При облучении светом лакокрасочных покрытий (Пк) на начальных стадиях старения наблюдается изменение их блеска [1], затем происходит обнажение частиц пигментов и меление [2]. Устойчивость Пк при этом зависит от количества поглощенной энергии.

Общая доля поглощаемой энергии и ее распределение по толщине Пк для светового излучения различных длин волн определяются оптическими свойствами Пк [3].

Рассмотрено влияние оптических свойств Пк на их устойчивость к процессам светового разрушения.

Объектами исследования служили модельные системы на основе пентафталового лака ПФ-060Н и смолы БМК-5 (сополимер бутилметакрилата с 5% метакриловой кислоты), пигментированные двуокисью титана рутильной модификации марки РО-1 и кроном свинцово-молибдатным красным со степенью наполнения 10 об. %, а также меламино-алкидные эмали МЛ-12 различных расцветок. Удельная поверхность рутила со-

ставляет 11 м<sup>2</sup>/г, крона красного свинцово-молибдатного 3,3 м<sup>2</sup>/г. Толщина всех Пк 50 мкм.

Покрытия на основе лака ПФ-060Н формировали при 110 °С в течение 1 ч, смолы БМК-5 — при комнатной температуре, а покрытий из эмалей МЛ-12 — в соответствии с ТУ на эти материалы.

Старение осуществляли в аппаратах ИП-1-3 и ИПК-3 (на ксеноновом излучателе) при сухом режиме работы [4]. Изменение блеска в процессе старения контролировали блескомером ФБ-2, потерю массы (в г на площадь поверхности образцов) определяли весовым методом [5]. Для оценки оптических свойств покрытий использовали методику, описанную ранее [3].

Спектральную зависимость поглощения пигментов от длин волн в интервале 280—1000 нм определяли на основе исследования отражательных свойств смеси окиси алюминия и 0,5 вес. % пигментов [6].

Из спектрального распределения доли энергии (рис. 1) видно, что для Пк на основе лака ПФ-060Н с рутилом в ближней ультрафиолетовой и начале видимой областях спектра, которые наиболее ак-



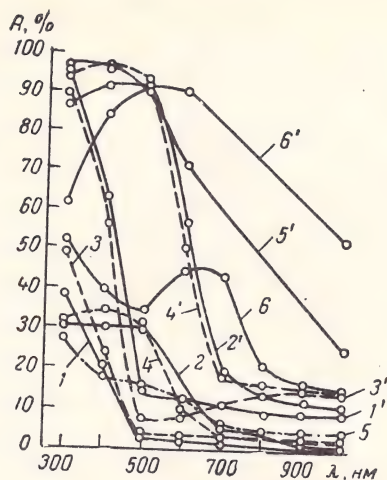


Рис. 1. Зависимость энергии, поглощаемой покрытиями в слоях толщиной 1 мкм (1—6) и 50 мкм (1'—6') от длины волны: 1, 1' — покрытия, пигментированные двуокисью титана, на основе лака ПФ-060Н; 3, 3' — то же БМК-5; 2, 2' — покрытия, пигментированные кроном свинцово-молибдатным красным, на основе лака ПФ-060Н; 4, 4' — то же БМК-5; 5, 5' — покрытия эмалью МЛ-12 красной; 6, 6' — то же голубой.

тивны в отношении процессов старения [7, с. 107—113], доля поглощаемой энергии ниже, чем при пигментировании кроном.

Как видно из рис. 2, предельные толщины (т. е. толщины, не пропускающие излучение) Пк, пигментированных кроном красным молибдатным, выше, чем у пигментированных рутилом. Энергетическое воздействие на различные слои Пк определяется как общей долей поглощаемой энергии, так и толщиной слоя, в котором происходит поглощение.

Различие в предельных толщинах может быть обусловлено как оптическими свойствами пигментов, так и степенью их дисперсности.

Как видно из рис. 3, при длине волны 380 нм все пигменты имеют одинаковое поглощение, но отражение выше у рутила.

Значения предельных толщин Пк на основе смолы ПФ-060Н при длине волны 380 нм (так же, как и для других длин волн) в случае пигментирования кроном свинцово-молибдатным красным выше, чем при пигментировании рутилом (см. рис. 2). Сопоставление спектральной зависимости предельных толщин и поглощения пигментов показывает, что их характер существенно различается. Это дает ос-

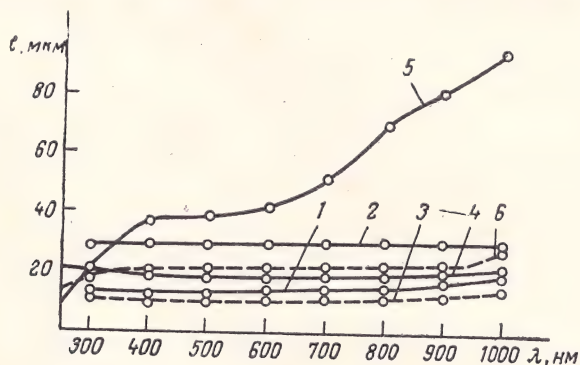


Рис. 2. Зависимость предельных толщин от длины волны падающего излучения (1—6—см. рис. 1).

нование считать, что значения предельных толщин в данном случае не определяются поглощательной способностью пигментов. Более низкие значения предельных толщин Пк, пигментированных рутилом, могут быть обусловлены более высокими отражательными свойствами рутила и Пк на его основе.

В связи с тем, что удельная поверхность рутила значительно больше, чем у крона, представлялось важным оценить влияние дисперсионного состава пигментов на оптические свойства и предельные толщины. Выяснилось, что увеличение степени перетирания приводит к уменьшению предельных толщин. При этом отражательные свойства Пк практически не меняются. Очевидно, доля энергии, поглощаемой ими при одинаковой степени объемного содержания пигмента, не зависит от его дисперсионного состава.

Результаты анализа дисперсионного состава эмалей на основе ПФ-060Н центрифугальным методом [8] показали, что при пигментировании рутилом в эмали содержится 80% частиц с размерами 0,2—0,5 мкм и 20% с размерами 0,5—2,4 мкм; при пигментировании кроном свинцово-молибдатным красным содержание частиц этих размеров одинаково —

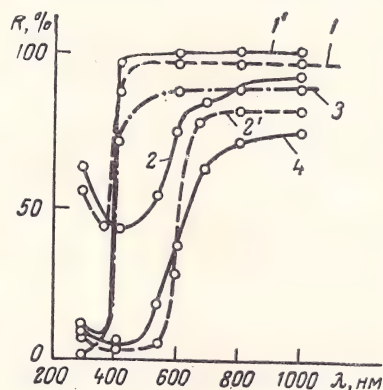


Рис. 3. Зависимость отражения от длины волны падающего излучения:

1 — 0,5% двуокиси титана рутильной модификации в  $Al_2O_3$ ; 1' — чистая  $TiO_2$ ; 2 — 0,5% крона свинцово-молибдатного красного в  $Al_2O_3$ ; 2' — чистый крон; 3 — покрытие лаком ПФ-060Н, пигментированным  $TiO_2$ ; 4 — то же кроном свинцово-молибдатным красным.

по 50%. Следовательно, белая эмаль содержит более мелкие частицы, чем красная. Это, а также более высокие отражательные свойства рутила, определяет более низкие значения предельных толщин для Пк, пигментированных рутилом.

При определении устойчивости блеска Пк в различных условиях (см. таблицу) установлено, что у красной эмали на основе смолы ПФ-060Н блеск изменяется быстрее, чем у белой.

Сопоставление результатов исследования поглощения энергии и устойчивости Пк к процессам светового разрушения показывает, что относительная устойчивость блеска Пк с различным составом пигментов определяется в основном долей энергии, поглощаемой в поверхностном слое толщиной 1 мкм в диапазоне длин волн 300—500 нм [9].

Кинетические зависимости потери массы (рис. 4) показывают, что потеря массы во всех случаях выше при пигментировании кроном.



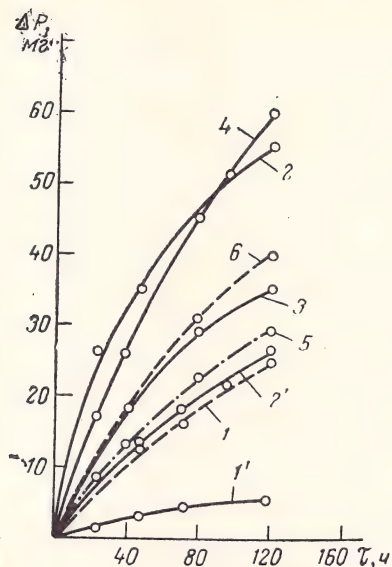


Рис. 4. Потеря массы в зависимости от времени старения лакокрасочных покрытий в ИПК-3 (1, 2) и ИПК-3 (1', 2', 3-6):

1, 1' — покрытие лаком ПФ-060Н, пигментированным рутилом; 2, 2' — то же кроном свинцово-молибдатным красным; 3 — покрытие на основе смолы БМК-5, пигментированной рутилом; 4 — то же кроном свинцово-молибдатным красным; 5 — покрытие эмалью МЛ-12 голубой, 6 — то же красной.

Поскольку на устойчивость пигментированных Пк влияет взаимодействие пленкообразующих и пигментов, для лака ПФ-060Н были исследованы изотермы адсорбции [9—11]. Величина равновесной адсорбции на поверхности рутила 1,54, на поверхности крона 1,96 мг/м<sup>2</sup>.

Очевидно, большая потеря массы для красных Пк обусловлена не влиянием взаимодействия пленкообразующего с пигментами, а более высокой общей долей энергии, поглощаемой Пк в диапазоне длин волн 300—500 нм.

Установленные выше закономерности по влиянию оптических свойств Пк на их устойчивость при световом разрушении были подтверждены при исследованиях реальных покрытий на основе различных пленкообразующих. На рис. 1—4 для примера приведены результаты исследования Пк из смолы БМК-5 и эмалей МЛ-12 красной и голубой.

#### Потеря блеска лакокрасочными покрытиями при старении в различных условиях

| Материал покрытия   | Потеря блеска (%) при старении в аппаратах |      |      |       |      |       |       |
|---|--|------|------|-------|------|-------|-------|
|   | ИПК-1-3                                    |      |      | ИПК-3 |      |       |       |
|   | 8 ч  | 40 ч | 80 ч | 40 ч  | 80 ч | 120 ч | 160 ч |
| Лак ПФ-060Н, пигментированный рутилом                       | 20   | 100  |      | 8     | 13   | 19    | 21    |
| То же, пигментированный кроном свинцово-молибдатным красным | 55   | 100  |      | 10    | 20   | 33    | 42    |
| Эмаль МЛ-12 красная   | 6,0  | 23   | 33   | —     | —    | —     | —     |
| То же голубая   | 44   | 80   | 85   | —     | —    | —     | —     |

Полученные закономерности могут быть использованы для прогнозирования устойчивости лакокрасочных покрытий к старению под действием солнечной радиации, а в дальнейшем — при разработке ГОСТ на условную светостойкость покрытий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каневская Е. А. и др. VIII Всесоюзная конференция по электронной микроскопии, т. 2. М., «Знание», 1971, с. 175.
2. Каневская Е. А., Карякина М. И., Майорова Н. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1965, № 5, с. 35—38.
3. Каневская Е. А. и др. В кн.: Лакокрасочные покрытия. М., «Химия», 1972, с. 186—212.
4. Якубович С. В. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1968, № 5, с. 25—29.
5. Kanewska E. A. IX FATIPEC Congress, Bruxelles, 1968, p. 23.
6. Топорец А. С. «Оптика и спектроскопия», 1958, т. 4, вып. 4, с. 494—500.
7. Гордон Г. Я. Стабилизация синтетических полимеров. М., Госхимиздат, 1963. 300 с.
8. Чупеев М. А., Якубович С. В., Цюрупа Н. Н. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1963, № 4, с. 47—50.
9. Каневская Е. А., Щепилов А. М., Войнова Н. Н. В кн.: Новое в технике и технологии лакокрасочных покрытий, № 2. М., НИИТЭХИМ, 1973, с. 5—10.
10. Каневская Е. А. и др. В кн.: Механизм пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий. М., «Наука», 1966, с. 148—156.
11. Толстая С. Н. Докторская диссертация. М., ИФХ АН СССР, 1970.



# Формирование лаковой пленки при отделке деревянных деталей методом окунания

С. В. РОДИОНОВ, Л. В. ГОЛОВАЧ

(Ленинградская лесотехническая академия им. С. М. Кирова)

При отделке деревянных деталей в виде брусков, решеток и пр. наиболее экономичным методом нанесения лака является окунание. Явления, протекающие при образовании лакового слоя на поверхности извлекаемой из лака детали, отличаются большой сложностью [1, с. 28—48; 2, с. 173—176]. Ввиду отсутствия теории механизма этого процесса разработка режимов отделки деревянных изделий окунанием требует поставки большого количества опытов.

Излагаемая работа имела целью проведение теоретических исследований и получение расчетной формулы, позволяющей быстро определить основные технологические параметры процесса лакировки окунанием.

При отделке деталей и изделий мебели и щипковых музыкальных инструментов применяют гляцевые полиэфирные лаки. Формирование пленки этих и других лаков, содержащих летучие разбавители, осуществляется в два этапа при скорости извлечения детали  $V \leq V_{\text{стек}}$  ( $V_{\text{стек}}$  — средняя скорость стекания лака) и в три этапа при скорости  $V > V_{\text{стек}}$ . В первом случае формирование слоя завершается к концу выхода детали из лака, во втором случае явления, протекающие в слое лака, усложняются. Излишек лака стекает с детали под действием силы тяжести частично в процессе извлечения, а в основном после него. Постепенно скорость стекания снижается до нуля, так как действию силы тяжести  $G$  противостоит вязкость пленки и ее сцепление с подложкой.

Для рассмотрения нами принят второй случай формирования покрытия, так как процесс лакирования при этом имеет большую производительность.

Для удобства анализа положим, что образование пленки проходит в три этапа (если пренебречь частичным стеканием лака при извлечении деталей): первый — захват лака поверхностью детали в период ее извлечения из ванны, второй — стекание лишнего лака, вызывающее уменьшение толщины лакового слоя, третий — отверждение покрытия.

Выявим факторы, влияющие на толщину лакового слоя, при первом этапе. Примем, что скорость подъема элементарного объема лака, удерживающегося на поверхности детали, равна скорости извлечения детали, а скорость элементарного объема лака на некотором расстоянии от поверхности детали равна нулю. Сила  $F$ , которая должна быть приложена для перемещения «приграничного» слоя лака, может быть определена из закономерностей установившегося движения между параллельными границами [3, с. 135—140]. В данном случае действует линейная зависимость (рис. 1) между скоростями параллельных элементарных слоев жидко-

сти, увлекаемой деталью при ее извлечении:

$$F = \frac{S\mu V}{\delta_{\text{ср.ув}}}, \text{ дин} \quad (1)$$

где  $S$  — площадь детали,  $\text{см}^2$ ;  $\mu$  — динамический коэффициент вязкости,  $\text{П}$ ;  $V$  — скорость движения граничного слоя, равная скорости извлечения,  $\text{см/с}$ ;  $\delta_{\text{ср.ув}}$  — средняя толщина увлекаемого деталью слоя,  $\text{см}$ .

Сила  $F$  при направлении движения граничного слоя вверх будет равна  $G$  этого слоя, распределенного по закону треугольника. Из условия этого равенства после соответствующих преобразований получаем:

$$\delta_{\text{ср.ув}} = 224 \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} V, \text{ мкм} \quad (2)$$

где  $\rho$  — плотность лака вязкостью  $\mu$ ,  $\text{г/см}^3$ .

Рассмотрим второй этап формирования покрытия. Стеkanie лака зависит от многих факторов. У подложки скорость стекания должна быть равной нулю. Элементарные объемы лака, расположенные на внешней поверхности лакового слоя, должны двигаться с максимальной скоростью, зависящей от вязкости и толщины лаковой пленки [4, с. 454] (рис. 2, А). С течением времени за счет испарения летучих разбавителей вязкость нарастает, причем на внешней поверхности слоя быстрее всего, в середине — медленнее всего. Можно предположить, что в толстом слое лака, «захваченном» поднимаемой деталью, с повышением вязкости у подложки и на поверхности лака, в середине может наблюдаться движение элементарных слоев лака даже при полной остановке их на поверхности (рис. 2, Б).

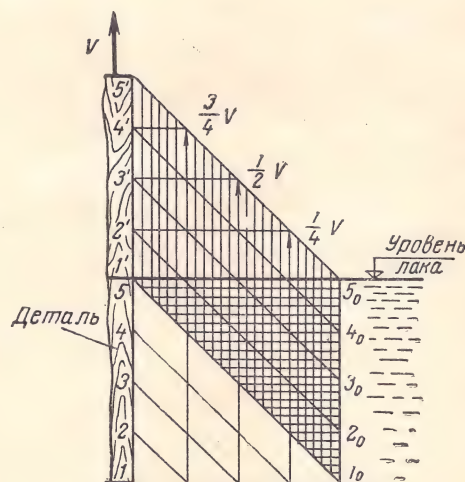


Рис. 1. Схема движения граничного слоя при извлечении детали.



Это служит причиной образования натека у нижнего торца детали.

Многочисленность переменных, влияющих на характер стекания лака, не позволяет описать его математически с тем, чтобы определить аналитическим путем толщину слоя лака, оставшегося на детали после завершения стекания излишков. Но с учетом коэффициента  $\alpha$ , определяемого экспериментально, эту толщину можно определить по формуле

$$\delta_{\text{ср.м}} = 224\alpha \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} V, \text{ мкм} \quad (3)$$

где  $\alpha$  — коэффициент, учитывающий степень стекания лака с детали.

После завершения третьего этапа средняя толщина сухой лаковой пленки будет равна:

$$\delta_{\text{ср.с}} = 224\alpha C \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} V, \text{ мкм} \quad (4)$$

где  $C$  — сухой остаток лака, доли единицы.

Для полиэфирных и нитроцеллюлозных лаков  $C$  близкой к единице, формула (4) может быть упрощена:

$$\delta_{\text{ср.с}} = 224\alpha C \sqrt{\mu V}, \text{ мкм} \quad (5)$$

Относительная погрешность при определении толщины покрытия составляет при этом 0,3—1,8%.

Коэффициент  $\alpha$  равен:

$$\alpha = \frac{\delta_{\text{ср.с.эксп}}}{\delta_{\text{ср.с.теор}}} = \frac{\delta_{\text{ср.с.эксп}}}{\delta_{\text{ср.ув}} \cdot C} \quad (6)$$

где  $\delta_{\text{ср.с.эксп}}$  — средняя толщина отвержденной пленки, измеренная при помощи микроскопа МИС-11, мкм;  $\delta_{\text{ср.ув}}$  — средняя толщина увлеченного деталью слоя лака, рассчитанная по формуле (2).

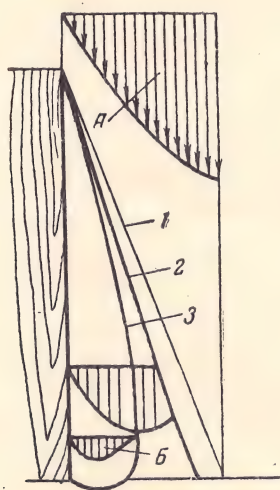


Рис. 2. Схема формирования слоя лака на детали ( $A$  — эпюра скоростей стекания лака в период извлечения детали;  $B$  — эпюра скоростей стекания внутренних слоев лака):

1 — теоретически возможный слой лака; 2 — слой лака в конце извлечения детали; 3 — слой лака, уменьшающийся за счет каплепадения.

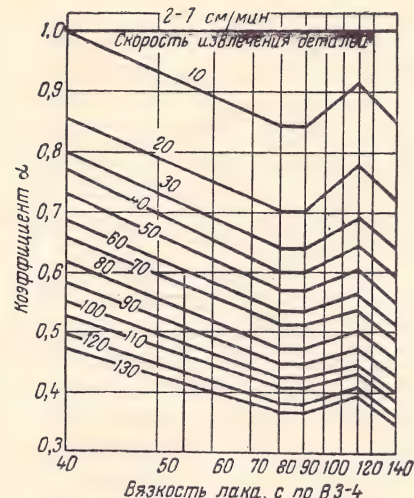


Рис. 3. Номограмма для определения коэффициента  $\alpha$ .

Подставим в уравнение (5) значение  $\delta_{\text{ср.ув}}$  из (2):

$$\alpha = \frac{\delta_{\text{ср.эксп}}}{224 \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} V \cdot C} \quad (7)$$

Опытным путем получены значения  $\alpha$  для различных сочетаний вязкости лака и скорости извлечения деталей из полиэфирного лака ПЭ-232. Для быстрого определения  $\alpha$  построена номограмма (рис. 3).

Анализ результатов исследований показал следующее. При вязкости лака 1,5—4,5 П (40—140 с по ВЗ-4) в тонких слоях ( $\delta_{\text{ср.ув}} = 120$  мкм) нет движения лака по поверхности детали и  $\alpha = 1$ . Относительная погрешность при определении средней толщины однослойного покрытия по формуле (4) составляет 0,2—2,3%. Если  $\delta_{\text{ср.ув}} = 120$ —150 мкм, то до 23% лака стекает под действием силы тяжести в процессе извлечения деталей из ванны. При  $\delta_{\text{ср.ув}} = 260$ —660 мкм 50—60% лака стекает в виде струй и капель.

Формулы (4) и (7) и номограмма (рис. 3) позволяют быстро решать различные технологические задачи. Выражение (4) и номограмма действительны для всех лаков, содержащих летучие разбавители.

Результаты этой работы были проверены при сравнении наших расчетных и опытных данных, приведенных в работе [1, с. 29, строки 1—2 табл. 2]. Формулы и номограмма использованы нами при разработке способа отделки брусковых деталей по I классу покрытия без облагораживания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шепшелевич В. А., Александровская М. М. Отделка деталей методом окунания. М., Гослесбумиздат, 1962. 80 с.
2. Буглай Б. М. Технология отделки древесины. М., «Лесная промышленность», 1973. 303 с.
3. Рауз Х. Механика жидкости для инженеров-гидравликов. М., Госэнергоиздат, 1958. 368 с.
4. Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа. М., «Наука», 1970. 904 с.



## Влияние тиксотропных добавок на изменение свойств хлоркаучуковых эмалей при длительном хранении

Н. С. БЕНДУКИДЗЕ, Т. А. АМФИТЕАТРОВА, С. В. ЯКУБОВИЧ,  
В. С. МАРКИНА  
(ГИПИ ЛКП)

В излагаемой работе исследовались физико-механические и защитные свойства покрытий (Пк) на основе хлоркаучуковых эмалей с тиксотропирующими добавками и без добавок; Пк наносились из свежеприготовленных эмалей и после их хранения в течение определенного срока.

Объектом исследования служили эмали марок КЧ-749 без добавок, типа КЧ-770 и КЧ-771 с добавкой 1% бентона и 1% тиксатрола соответственно\*. В качестве связующих в этих эмалях были использованы растворы хлоркаучука марки Аллопен R-10 производства фирмы ICI (Англия) и тиксотропирующие добавки гидрированного касторового масла типа тиксатрол ST (США) и бентон марки Ivelgel (ВНР). Пигментом служила двуокись титана рутильной модификации марки РО-2.

Образцы эмалей в банках из белой жести емкостью 0,5 кг выдерживались в термостате в течение 7 мес. по трем режимам — при 40 °С круглосуточно, при перепаде температур от 40 до -12 °С (по 12 ч в сутки) и в холодильнике при -12 °С. Через каждые 2 мес. эмали осматривали и измеряли их вязкость. Показателями качества материала явились реологические свойства жидких систем, физико-механические и защитные свойства Пк.

Вязкость измеряли на ротационном вискозиметре Emila с вращающимся внутренним цилиндром при 25 °С, реологические свойства на ротационном вискозиметре ГИПИ ЛКП. Структуру разрушали при скорости деформации  $\epsilon_{разр} = 283 \text{ с}^{-1}$  в течение 5 мин. Разрушение проводилось перед каждым периодом отдыха, после чего, согласно известной методике [1], определялось значение прочности структуры  $P$  при градиенте скорости  $\epsilon_{изм} = 0,2 \text{ с}^{-1}$ . Содержание растворителя определяли по ГОСТ 6989—54.

Твердость Пк измеряли на маятниковом приборе типа М-3, адгезию определяли методом отслаивания по ГОСТ 15140—69 [2]. Паропроницаемость свободных пленок исследовали весовым методом [3], защитно-диффузионные свойства Пк — путем измерения сопротивления системы «металл — пленка — электролит» [4].

Для получения свободных пленок эмали наносили аппликатором на тефлон и после сушки на воздухе в течение 1 сут аккуратно снимали пленку, тщательно контролируя толщину. Для исследования свойств Пк эмали наносили аппликатором на пластины из тонколистовой конструкционной углеродистой стали (ГОСТ 914—56); толщина Пк составляла  $48 \pm 3 \text{ мкм}$ .

В результате установлено, что изменение реологических свойств жидких материалов в процессе хранения в течение 7 мес зависит от вида тиксотропирующей добавки. Так, в нетиксотропной эмали КЧ-749 после указанного времени хранения пигмент сильно осел и для придания ему исходного состояния необходимо было тщательное размешивание; в зависимости от интенсивности перемешивания вязкость эмали изменялась в пределах 20% от средней величины. Тиксотропирующие добавки — бентон и тиксатрол стабилизируют систему, препятствуя оседанию пигмента. Вязкость материала (см. табл. 1), особенно в условиях хранения при повышенных температурах, возрастает. В случае тиксотропных эмалей это обусловлено ростом количества водородных связей между молекулами

хлоркаучука и гидрированного касторового масла. Увеличение числа водородных связей приводит к повышению степени тиксотропности систем (графики за недостатком места не приводятся), особенно в условиях хранения эмалей при 40 °С, причем абсолютное значение прочности структуры значительно для систем, содержащих тиксатрол. Кривые течения эмалей (не приводятся) подтверждают указанное положение. Однако увеличение прочности

Таблица 1

| Эмаль                            | До хранения, сП | После хранения в течение 7 мес (сП) |                                 |            |
|----------------------------------|-----------------|-------------------------------------|---------------------------------|------------|
|                                  |                 | при 40 °С                           | при перепаде от 40 °С до -12 °С | при -12 °С |
| КЧ-749 (без добавок) . . . . .   | 115             | 140                                 | 115                             | 115        |
| КЧ-770 с 1% бентона . . . . .    | 290             | 500                                 | 355                             | 295        |
| КЧ-771 с 1% тиксатрола . . . . . | 340             | 750                                 | 370                             | 340        |

не мешает тиксотропным эмалям достаточно хорошо наноситься на изделие.

Представляло интерес исследовать изменение свойств Пк и свободных пленок, полученных из эмалей после 7-месячного хранения в различных условиях. Установлено (табл. 2), что пленки из

Таблица 2

Паропроницаемость пленок (средняя) г/(см·ч·мм рт. ст.)

| Эмаль                          | До хранения          | После 7 мес хранения  |                              |
|--------------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------------|
|                                |                      | при 40 °С             | при перепаде от 40 до -12 °С |
| КЧ-749 (без добавок) . . . . . | $0,76 \cdot 10^{-8}$ | $1,22 \cdot 10^{-8}$  | $1,21 \cdot 10^{-8}$         |
| КЧ-771 с тиксатролом . . . . . | $0,81 \cdot 10^{-8}$ | $0,845 \cdot 10^{-8}$ | $0,85 \cdot 10^{-8}$         |
| КЧ-770 с бентоном . . . . .    | $1,29 \cdot 10^{-8}$ | $1,46 \cdot 10^{-8}$  | $1,44 \cdot 10^{-8}$         |

материала с 1% тиксатрола показали и в этом случае наибольшую стабильность — наименьший рост паропроницаемости.

Аналогичная зависимость наблюдается при исследовании защитных свойств Пк методом измерения электрического сопротивления в агрессивной среде (графики не приводятся). Наибольшую стабильность показали Пк с тиксатролом, наименьшую — с бентоном. В последнем случае сопротивление падает с 500 до 8 тыс. Ом, тогда как сопротивление Пк с тиксатролом почти не меняется (порядка 1 млн. Ом), а у Пк без тиксотропирующих добавок изменяется от 1 млн. до 800 тыс. Ом.

Исследования адгезионных свойств и твердости Пк подтвердили положительное влияние добавки тиксатрола. Адгезия во всех случаях меняется не-

\* Рецептура эмалей одинакова за исключением добавки; 1% — ранее выбранное оптимальное количество.



значительно. Твердость Пк из хранившейся эмали с 1% тиксатрола стабильна во времени (0,6 при толщине 30 мкм).

Следовательно, добавки тиксатрола в хлоркаучуковые эмали стабилизируют систему, препятствуют оседанию пигмента и способствуют сохранению механических и защитных свойств покрытий.

Результаты данной работы были использованы при изготовлении опытных партий эмалей КЧ-771 с тиксатролом. Опробование их заказчиком при защите резервуаров от морской воды дало положительный результат.

УДК 667.633.2.678.473.2

## Повышение стойкости покрытий из фторопласта-3

(Краткое сообщение)

Д. А. РОДЧЕНКО, В. А. БЕЛЫЙ

(Институт механики металлополимерных систем АН БССР)

В процессе теплового старения тонкослойные покрытия (Пк) на основе фторопласта-3 (Ф-3) довольно быстро растрескиваются, особенно при температурах выше 100—120 °С. Для эксплуатации в этих условиях обычно рекомендуется применение модифицированного в процессе синтеза материала Ф-3М. Выполненные нами эксперименты показали, что можно значительно повысить стойкость Ф-3 путем физического модифицирования полимера.

В качестве объекта исследования использовались покрытия из Ф-3 с температурой потери прочности 241—243 °С, получаемые по технологии, описанной в работе [1]. В полимер вводились модифицирующие тонкодисперсные добавки ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{TiO}_2$  и др.) в концентрации 0,1—1%.

Структурные исследования выполнялись на микропленках, кристаллизованных из расплава Ф-3, и на тонких срезах с Пк при помощи микроскопа МИН-8. Кинетика кристаллизации полимера определялась методом ДТА и по принципу dilatометрии, механические характеристики оценивались в изотермических условиях при 20—150 °С; тепловые испытания образцов с Ф-3 проводились в термостатах при 100—190 °С.

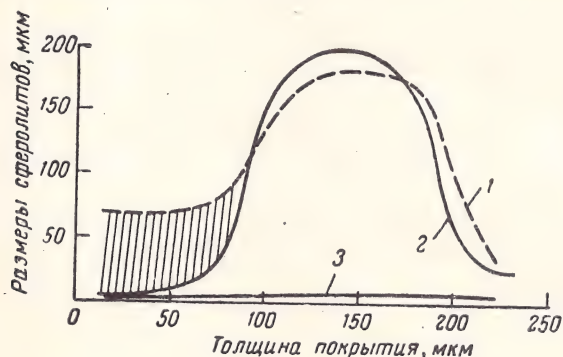


Рис. 1. Распределение размеров надмолекулярных структур (сферолитов) по толщине покрытия, кристаллизованного при охлаждении расплава со скоростью 1 град/мин:

1 — по результатам поперечных срезов; 2 — по результатам продольных срезов; 3 — то же в присутствии модификаторов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Амфитеатрова Т. А., Суриков И. В., Степанова Е. С. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1964, № 1, с. 54—55.
2. ГОСТ 15140—69. Методы определения адгезии.
3. Ницберг Л. В., Фиргер С. М., Бобина Л. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1966, № 6, с. 41—43.
4. Ницберг Л. В., Якубович С. В., Колотыркин Я. М. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1961, № 1, с. 13—18.

При оптическом исследовании Пк было установлено [1], что структура немодифицированного полимера в основном определяется условиями формирования покрытия. С усложнением сформированной надмолекулярной организации (НМО) долговечность Пк при тепловом старении и зависимость ее от температуры испытаний уменьшается. Поэтому с целью увеличения долговечности Пк структурное состояние полимера фиксируется быстрым охлаждением (закалкой) пленки после ее оплавления. Однако с увеличением теплоемкости детали или толщины Пк закалка становится малоэффективной, а «аморфное» состояние само по себе является неустойчивым, особенно при повышенных температурах. Кроме того, НМО полимера не равноценна по толщине Пк по морфологическим, теплофизическим и прочностным свойствам [2, 3].

Заштрихованный участок на рис. 1 соответствует слою из анизодиаметрических образований на границе полимер—подложка. Неоднородность пленки Пк в значительной степени обуславливает ее высокую дефектность. Введение модифицирующих добавок (кр. 3) обеспечило создание полимера рав-

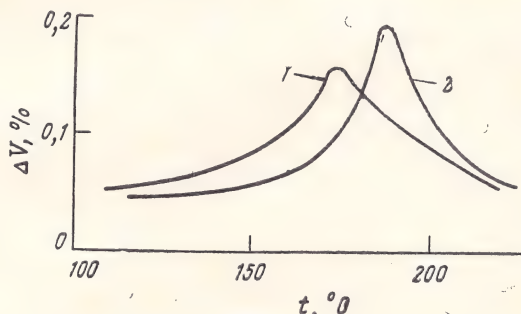


Рис. 2. Изменение удельного объема фторопласта-3 при отжиге:  
1 — Ф-3; 2 — то же в присутствии модификаторов ( $\text{CdO}$ ).



номерно мелкозернистой структуры по всему объему Пк; такой полимер обладает более высокой термостабильностью и меньшей зависимостью от режимов формирования и эксплуатации Пк.

Исследования показали, что вводимые добавки существенно влияют на кинетику кристаллизации полимера (рис. 2). Изменяется также скорость и характер разрушения структуры полимера при старении, особенно на границе фторопласт — металл.

Установлено, что с повышением температуры испытаний на разрыв до 80—90°C степень влияния модифицирующих добавок на прочность Пк возрастает, а затем уменьшается, и при 120—150°C разница в прочности модифицированных и немодифицированных пленок практически исчезает.

Сравнительные испытания на стойкость к тепловому старению показали, что при введении модификаторов, особенно соединений Cd и Mo, может быть достигнуто увеличение долговечности покрытий в 2—3 раза. В связи с этим рекомендуется использовать подобные соединения в небольших количествах (0,1—5 вес. %) для увеличения стойкости покрытий на основе Ф-3 к тепловому старению.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Белый В. А., Родченко Д. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1970, № 5, с. 29—31.
2. Белый В. А., Родченко Д. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 2, с. 31—33.
3. Белый В. А., Родченко Д. А., ДАН БССР, 1970, т. 14, № 5, с. 425—427.

## Радиационная химия и технология

удк 66.018.86:678.026.3:546.16

### Фторопластовые покрытия для защиты лабораторного оборудования при работе с радиоактивными веществами

И. И. ШИГОРИНА, Б. Н. ЕГОРОВ, В. Г. ШИГОРИН

**В** изделиях защитной техники [1, с. 75—100] в настоящее время широко применяются нержавеющие стали, которые, однако, не всегда отвечают требованиям по химической стойкости, особенно при наличии хлор-иона [2, с. 449, 501—503], а эффективная дезактивация их в большинстве случаев достигается применением весьма агрессивных химических сред при повышенных температурах [3]. Использование углеродистых сталей для изготовления изделий защитной техники возможно при условии обеспечения их химической стойкости и дезактивируемости, например, с помощью нанесения полимерных покрытий (Пк). Выбор последних должен быть дифференцированным с учетом условий эксплуатации [4, с. 10—14, 177—180].

Условия эксплуатации для изделий защитной техники (камеры, боксы, вытяжные шкафы и пр.) можно классифицировать по следующим основным группам:

1. Жидкие агрессивные среды. Изделия подвергаются воздействию сыпучих и аэрозольных радиоактивных загрязнений и дезактивирующих растворов (подготовительные, расфасовочные, материаловедческие отделения, механические мастерские,

хранилища твердых и сыпучих радиоактивных веществ).

2. Нейтральные и малоагрессивные радиоактивные растворы и дезактивирующие среды. Сюда можно отнести медико-биологические и хроматографические лаборатории.

3. Высокоагрессивные радиоактивные растворы (в том числе азотной, плавиковой кислот) и дезактивирующие среды. К этой категории относятся изделия защитной техники химических, радиационно-химических, изотопных и производственных лабораторий по разработке промышленных технологических процессов, изучению свойств радиоактивных элементов и их соединений [1, с. 75—100].

4. Вышеперечисленные условия плюс воздействие высоких интегральных доз облучения, например производственные лаборатории по получению веществ под действием ионизирующих излучений, тяжелых элементов и радиоактивных изотопов [1].

5. Воздействие высоких температур, например при процессах прокалики.

С точки зрения свойств основных типов полимерных Пк по их химической стойкости и дезактивируемости для первых двух категорий изделий за-



защитной техники, а также для их наружной отделки перспективны эпоксидные и полиэфирные Пк. Для третьей категории изделий, а также для лабораторных камер, боксов и вытяжных шкафов универсального назначения [1], связанных с применением химически агрессивных сред, наиболее химически стойкими являются фторопластовые Пк [5]. Полимерные покрытия следует применять в тех изделиях защитной техники, где интегральная доза облучения за межремонтный срок эксплуатации соизмерима с их радиационной стойкостью.

При высоких дозах облучения (четвертая категория) в зависимости от агрессивности среды могут использоваться эпоксидные (до  $2 \cdot 10^9$  рад) и фторопластовые (до  $1 \cdot 10^8$  рад) Пк [6]. Кремнийорганические Пк представляют интерес для использования в условиях высоких температур. Таким образом, фторопластовые Пк наиболее универсальны для изделий защитной техники.

Ниже рассматриваются наиболее перспективные фторопластовые Пк на основе сополимеров 32Л и 42Л, их свойства и эффективность применения.

Покрытия на основе фторопласта 32Л получают описанным [7] методом с последующей термообработкой [8] для увеличения химической стойкости. Покрытие выдерживает более 5,5 лет воздействие агрессивных сред, таких, как 12М азотная, соляная, плавиковая и другие кислоты и щелочи различных концентраций при непрерывном воздействии [5], обладает высокими адгезионными свойствами, прочностью при ударе и изгибе, выдерживает многократные знакопеременные нагрузки. Его радиационная стойкость составляет  $10^7$ — $10^8$  рад.

В покрытии холодной сушки в качестве грунтового слоя применяют эмаль ВЛ-515 (2 слоя с сушкой 6 ч при  $20^\circ\text{C}$ ), затем наносят 4 слоя лака на основе фторопласта 42Л, 5 слоев эмали и 3 слоя лака на основе фторопласта 32Л. Сушка каждого фторопластового слоя 1 ч при  $20^\circ\text{C}$ .

На основе фторопласта 32Л холодной сушки в сочетании с перхлорвиниловыми или эпоксидными эмалями получен новый тип послойно снимаемых Пк [9], формируемых путем периодического чередования слоев эмали из фторопласта 32Л и ХВ-124 или ЭП-574. Продолжительность сушки при переходе от одного типа эмали к другому составляла 24 ч при  $20^\circ\text{C}$ . Толщина каждого снимаемого слоя  $\sim 100$  мкм. Отличительной чертой этого типа Пк является возможность удаления в случае необходимости отдельных слоев при достаточной эксплуатационной адгезии. Преимуществом Пк является замена операций по возобновлению операций удаления верхнего слоя с последующей эксплуатацией нижележащего как нового Пк, что особенно важно для изделий защитной техники. Фторопластовые Пк холодной сушки, как и горячей, способны легко дезактивироваться от различных радиоактивных загрязнений, хотя и несколько уступают последним по долговечности при непрерывном воздействии жидких агрессивных сред.

В соответствии с приведенной выше классификацией Пк на основе фторопласта 32Л горячей сушки по своим свойствам отвечают требованиям третьей наиболее жесткой по агрессивности группе защитной техники. К первой и второй группам можно от-

нести послойно снимаемые фторопластовые Пк и фторопластовое Пк холодной сушки. Послойно снимаемые фторопластовые Пк могут также эксплуатироваться на изделиях 3-й группы. Все перечисленные фторопластовые Пк могут применяться для четвертой группы изделий защитной техники до интегральной дозы облучения  $10^8$  рад в зависимости от характера агрессивной среды, а послойно снимаемые — до дозы порядка  $10^7$  рад.

Производственные испытания рассмотренных Пк проводились на соответствующем оборудовании радиохимической и металловедческой лабораторий.

Для испытаний были изготовлены боксы из углеродистой стали, один из которых был защищен Пк на основе фторопласта 32Л горячей сушки, другой — холодной сушки. Кроме того, послойно снимаемое фторопластовое Пк было нанесено на горячие камеры (по бетону и стальной облицовке), а также на два вытяжных шкафа и перчаточный бокс. Вытяжные шкафы и бокс, выполненные из нержавеющей стали, до защиты покрытием находились в эксплуатации и корродировали под действием солянокислых сред, за счет чего дезактивируемость их сильно ухудшилась.

Бокс с Пк на основе фторопласта 32Л горячей сушки эксплуатировался в радиохимической лаборатории в течение года на операциях растворения и экстракции с использованием агрессивных сред, таких, как азотная кислота с концентрацией от 1 до 12М, соляная от 1 до 18М, серная до 32н. В процессе эксплуатации этого бокса операции велись с  $\alpha$ - и  $\beta$ -радиоактивными изотопами осколочной группы, урана и трансурановых элементов. При этом Пк отмывалось от радиоактивных загрязнений до предельно допустимого уровня (от  $\alpha$ -загрязнений — водой при первой отмывке до фона, от  $\beta$ -загрязнений — общепринятыми моющими растворами). За время эксплуатации каких-либо видимых изменений в Пк не обнаружено.

Второй бокс, защищенный фторопластовым Пк холодной сушки, эксплуатировался на операциях смешения, взвешивания и расфасовки сухих порошков  $\alpha$ - и  $\beta$ -активных элементов в металловедческой лаборатории. В боксе проводились работы по механической обработке металлических радиоактивных образцов. В процессе эксплуатации не обнаружено налипания на поверхностях бокса радиоактивных порошков и пыли. Покрытие сохранило декоративный вид и отмывалось до предельно допустимого уровня.

Вытяжные шкафы, защищенные послойно снимаемым фторопластовым Пк, эксплуатировались в радиохимической лаборатории в течение 2 лет на операциях растворения, экстракции и радиохимических анализов с использованием высокоагрессивных сред (азотная, соляная, плавиковая, хлорная, уксусная, серная, фосфорная кислоты и щелочи) различных концентраций (до неразбавленных), в том числе при повышенных температурах (до кипения). Покрытия эксплуатировались при воздействии органических растворителей. В шкафах велась работа с  $\alpha$ - и  $\beta$ -активными изотопами урана, элементами осколочной группы и облученными материалами. В процессе работы Пк неоднократно обливало радиоактивными растворами, а также подвергалось постоянному воздействию их паров. Обследование показало, что за указанный период Пк не претерпело каких-либо внешних изменений. Принятыми средствами дезактивации легко достигалась допустимая концентрация вредностей. В опытном порядке на одном из шкафов был удален верхний слой Пк. После надрезания пленка верхнего слоя легко снималась без разрушения, а нижележащий слой оказывался чистым, что давало возможность сразу же приступить к дальнейшим работам.

Бокс, защищенный тем же Пк, эксплуатировался на операциях смешения, дробления, шлифовки и расфасовки сухих радиоактивных порошков. Дезактивация до фоновых значений достигалась путем обмывки водой.

На горячей камере послойно снимаемое Пк с начала 1971 г. эксплуатируется при обработке продукции из облученного урана и его соединений, отмываясь до фоновых значений водой.

Покрытия на всех рассмотренных изделиях защитной техники продолжают эксплуатироваться.

Таким образом, рассмотренные фторопластовые Пк по своим эксплуатационным качествам (хими-



ческая стойкость, дезактивируемость, защитные свойства), а послойно снимаемые покрытия также и по способности периодического удаления слоев отвечают требованиям, предъявляемым к покрытиям для изделий защитной техники. Фторопластовые Пк рекомендуются для улучшения радиационной обстановки при ремонте и дезактивации ранее эксплуатировавшихся изделий защитной техники, а также для применения при серийном производстве этих изделий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Реформатский И. А. Горячие камеры и изотопные лаборатории. М., Атомиздат, 1971. 277 с.
2. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защита металлов. М., АН СССР, 1959. 586 с.

3. Городинский С. М. и др. В кн.: Защитные покрытия в атомной технике. М., Атомиздат, 1963, с. 16—23.
4. Тихомиров В. Б. Полимерные покрытия в атомной технике. М., Атомиздат, 1965. 274 с.
5. Шигорина И. И., Звягинцева Н. В., Егоров Б. Н. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1970, № 1, с. 47—49.
6. Шигорина И. И., Егоров Б. Н. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 1, с. 37—40.
7. Шигорина И. И., Егоров Б. Н., Лапушкина Т. Г. Авт. свид. 238061. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1969, № 9, с. 63.
8. Шигорина И. И., Егоров Б. Н. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1970, № 6, с. 31—33.
9. Шигорина И. И. и др. Авт. свид. 239480. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1969, № 11, с. 71.

## Методы контроля, анализа и испытаний

УДК 543.544:668.473

### Хроматографический анализ таллового масла

А. С. ФОМИН, М. И. АРХИПОВ

(Ивановский химико-технологический институт)

Для разработки рациональной технологии производства лаков на основе таллового масла необходимы надежные сведения о его составе. Таким методом анализа является газожидкостная хроматография. В литературе имеется ряд работ по анализу жирных [1—5] и смоляных [6; 7; 8, с. 103] кислот, но сведения о полном анализе таллового масла нам не известны.

Нашей целью являлось точное определение химического состава таллового масла.

Для анализа было взято талловое масло-сырец Марийского целлюлозно-бумажного комбината, анализ которого по методике [9] дал следующие результаты (%): влага — 4,5; смоляные кислоты — 36,4; жирные кислоты — 40,4; неомыляемые вещества — 12,4; окисленные вещества — 6,3.

Обезвоженные и освобожденные от оксикислот и нейтральных веществ жирные и смоляные кислоты переводили в метиловые эфиры по методике [10]. Метиловые эфиры жирных кислот таллового масла получали по методике [9]. По этой же методике вышеуказанные эфиры отделяли от смоляных кислот\*. Хроматографический анализ проводили при 242,0 °С на хроматографе ЛХМ-8М с детектором по теплопроводности. Колонка длиной 2,4 м и диаметром 3 мм была заполнена целитом С-22 (величина частиц 80—100 меш), пропитанным раствором диэтиленгликольмалеопимарата (ДЭГМП). Скорость пропускания гелия 75 мл/мин; ток катарометра 130 мА.

\* В этих условиях смоляные кислоты не этерифицируются [9].

При использовании описанных в литературе фаз [1—8] не удалось получить удовлетворительных результатов, так как эфиры олеиновой, линолевой и линоленовой кислот выходят одним пиком, поэтому была синтезирована новая, не описанная в литературе фаза ДЭГМП по следующей технологии.

Малеопимаровая кислота с т. пл. 227—228 °С и диэтиленгликоль марки «х. ч.» в эквимолярном соотношении загружались в колбу, снабженную ловушкой Дина — Старка. Синтез проводили в среде кипящего *m*-ксилола. В качестве катализатора использовалась *n*-толуолсульфокислота в количестве 2 г на г/моль малеопимаровой кислоты. Полнота протекания реакции контролировалась по количеству выделившейся воды. Конечный продукт (кислотное число 30—50 мг КОН/г) — светло-коричневого цвета, при обычной температуре твердое вещество, хорошо растворимое в ацетоне. Температурные пределы применения 100—250 °С.

Полученную фазу растворяли в ацетоне и наносили на целит С-22 в количестве 20% по методике [11].

Идентификация кислот осуществлялась путем добавок в анализируемую смесь метиловых эфиров химически чистых кислот (стеариновой, олеиновой, абиединовой) и с помощью анализа этиловых эфиров кислот льняного масла (линетола марки «фармакопейный», имеющего известный состав



[12]; остальные кислоты идентифицировались по величине их относительного времени удерживания [13, 14]. Время выхода этиловых эфиров жирных кислот, по нашим данным, мало отличается от времени выхода метиловых эфиров; так, для метилстеарата оно при данных условиях анализа составляет 6 мин 00 с, а для этилстеарата 6 мин 18 с. Результаты анализа этиловых эфиров льняного масла приведены ниже:

| Компоненты              | Состав, % |
|-------------------------|-----------|
| Пальмитиновая . . . . . | 8,9       |
| Стеариновая . . . . .   |           |
| Олеиновая . . . . .     | 27,2      |
| Линолевая . . . . .     | 14,7      |
| Линоленовая . . . . .   | 49,2      |
| Итого . . . . .         | 100,0     |

Видно, что ~64% приходится на долю высоко-ненасыщенных кислот. Эти данные хорошо согласуются с литературными [12]. Иодное число, рассчитанное по результатам анализа (см. табл. 1), составляет 171,2, что хорошо совпадает с найденным экспериментально — 172,3; это характеризует полноту выхода всех эфиров кислот.

Из анализа эфиров жирных кислот таллового масла видно, что на долю ненасыщенных жирных кислот приходится 86,6% от их общего количества, причем 13,7% — на долю изомера линолевой кислоты с сопряженными двойными связями. Результаты анализа эфиров жирных кислот таллового масла приведены ниже (иодное число по данным анализа 136,7, найденное экспериментально — 137,6):

| Компоненты                  | Состав, % |
|-----------------------------|-----------|
| Пальмитиновая . . . . .     | 5,3       |
| Стеариновая . . . . .       |           |
| Пальмитолеиновая* . . . . . | 2,2       |
| Олеиновая . . . . .         | 25,9      |
| Линолевая . . . . .         | 37,8      |
| Линоленовая . . . . .       | 9,2       |
| Изолиноленовая** . . . . .  | 13,7      |
| Арахидовая . . . . .        | 5,9       |
| Итого . . . . .             | 100,0     |

\* Кислота C<sub>16</sub>:1.

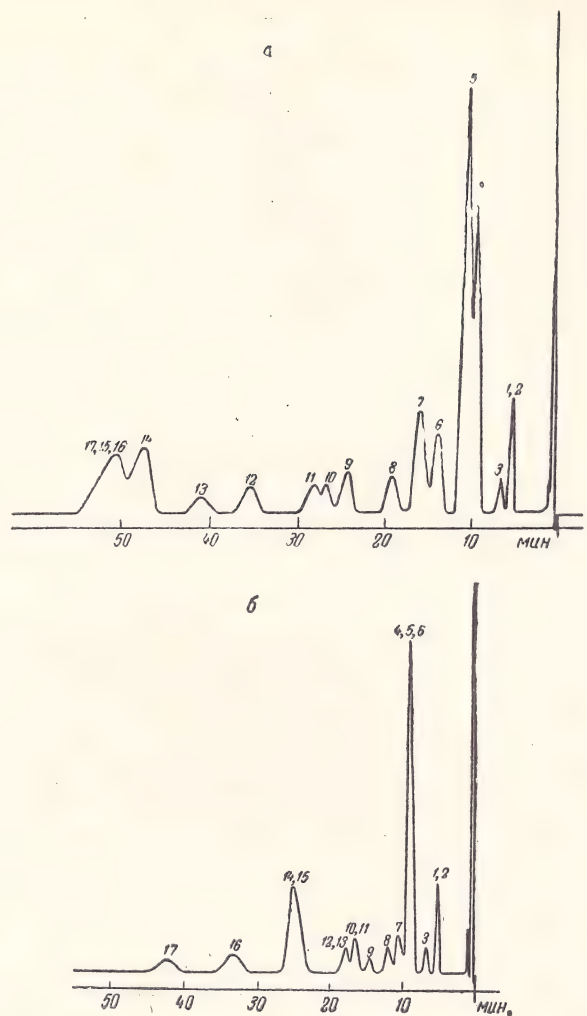
\*\* Кислота C<sub>18</sub>:3 с 3 сопряженными связями.

Для большинства эфиров было получено хорошее разделение, за исключением метилнеоабитата, метилдегидроабитата, метилтетрагидроабитата, которые выходят одним пиком (см. рисунок, а). Хроматограммы обсчитывались методом внутренней нормализации с учетом поправочных коэффициентов  $K$  [6], отражающих разницу в теплопроводности веществ различного строения. Поправочные коэффициенты  $K$  для бинарных смесей эфиров смоляных кислот с метилстеаратом вычислялись по формуле

$$K = \frac{B}{P}$$

где  $B$  — отношение массы данного эфира к массе метилстеарата;  $P$  — отношение площади пика данного эфира к площади пика метилстеарата.

На рисунке, б представлена хроматограмма метиловых эфиров жирных и смоляных кислот таллового масла. В качестве неподвижной фазы использовали апиезон L (20%), который наносили на



Хроматограмма метиловых эфиров жирных и смоляных кислот таллового масла (а — неподвижная фаза ДЭГМП; б — апиезон L):

1 — пальмитат; 2 — стеарат; 3 — пальмитолеинат; 4 — олеинат; 5 — линолеат; 6 — линоленат; 7 — изолиноленат; 8 — арахидат; 9 — пимарат; 10 — сандаракимарат; 11 — левопимарат; 12 — палюстрат; 13 — изопимарат; 14 — абитат; 15 — дегидроабитат; 16 — неоабитат; 17 — тетрагидроабитат.

хроматон N-AW-HMDS (0,315—0,430 мм) из ацетонового раствора по обычной методике. Колонка длиной 3,6 м и диаметром 3 мм из нержавеющей стали, температура 270°C, скорость гелия 70 мл/мин, ток катарометра 130 мА. Видно, что при данных условиях анализа олеинат выходит совместно с линолеатом и линоленатом. Одним пиком выходят пальмитат и стеарат. Из эфиров смоляных кислот такие пары, как сандаракимарат и левопимарат, палюстрат и изопимарат, абитат и дегидроабитат, также выходят одним пиком. Таким образом, более полное разделение смеси достигается в случае использования в качестве неподвижной фазы ДЭГМП, однако кислоты абиеинового типа лучше разделяются на апиезоне L.

В таблице приведены результаты анализа смеси жирных и смоляных кислот таллового масла. Суммарное количество кислот в талловом масле-сырце, определенное методом газожидкостной хроматографии, составляет (%): жирных — 54,0, смоляных — 46,0 на ДЭГМП; на апиезоне L жирных — 53,4, смо-



| Компоненты            | К    | ДЭГМП                           |               | Апиезон       |
|-----------------------|------|---------------------------------|---------------|---------------|
|                       |      | Относительное время удерживания | Содержание, % | Содержание, % |
| Пальмитиновая         | 1    | 0,95                            | 2,9           | 4,4           |
| Стеариновая           | 1    | 1,00                            |               |               |
| Пальмитолеиновая      | 1    | 1,22                            | 1,2           | 1,3           |
| Олеиновая             | 1    | 1,78                            | 14,0          | 37,7          |
| Линолевая             | 1    | 1,94                            | 20,4          |               |
| Линоленовая           | 1    | 2,58                            | 4,9           | 6,2           |
| Изолиноленовая        | 1    | 3,00                            | 7,4           |               |
| Арахидиновая          | 1    | 3,55                            | 3,2           | 3,8           |
| Пимаровая             | 1,32 | 4,50                            | 4,6           | 3,4           |
| Сандараконимаровая    | 1,32 | 5,00                            | 3,2           | 7,9           |
| Левопимаровая         | 1,39 | 5,19                            | 3,3           |               |
| Пальчустовая          | 1,35 | 6,61                            | 4,2           | 6,0           |
| Изопимаровая          | 1,35 | 7,55                            | 1,9           |               |
| Абиетиновая           | 1,36 | 8,94                            | 14,2          | 17,9          |
| Дегидроабиетиновая    | 1,34 | 9,50                            | 14,6          |               |
| Неоабиетиновая        | 1,34 | 9,50                            |               | 6,7           |
| Тетрагидроабиетиновая | 1,34 | 9,50                            |               | 4,7           |
| Итого                 |      |                                 | 100,0         | 100,0         |

ляных 46,6. По данным химического анализа [9], содержание жирных кислот 52,6%, смоляных 47,3%. Хорошее совпадение результатов, полученных химическим методом и газожидкостной хроматографией, позволяет считать, что количественный ана-

лиз эфиров жирных и смоляных кислот выполнен с достаточной степенью точности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Водзинский Ю. В. и др. «Гидролизная и лесохимическая промышленность», 1969, № 4, с. 7—9.
2. Бардышев И. И., Крюк С. И., Перцовский А. Л. ДАН БССР, т. 13, № 12, с. 1089—1091.
3. Sonderman W. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1962, Bd. 64, Nr 9, S. 807—813.
4. Steine J. A., Doughty J. Forest. Prod. J., 1961, v. 11, No 11, p. 530—535.
5. Aho V., Harva O., Nikkilä S. Tekn. kem. aikakanslehti, 1962, v. 19, p. 390—392.
6. Nestler F. H. M., Zinkel D. F. Anal. Chem., 1963, v. 35, No 11, p. 1747.
7. Бардышев И. И., Перцовский А. Л., Булгаков А. Н. Изв. АН БССР. Серия хим. наук, № 2, с. 105—108.
8. Бардышев И. И., Перцовский А. Л. Синтетические продукты из канифоли и скипидара, Горький, 1970.
9. Художеков В. Д. Сульфатное мыло и таловое масло. М.-Л., Гослесбумиздат, 1952.
10. Capela P., Jalini G. Riv. ital. sostanze grasse, 1963, v. 40, No 6, p. 317—320.
11. Рудольфи Т. А., Шарапова Р. И., Лущик В. И. ЖАХ, 1964, т. 19, № 3, с. 903—905.
12. Руководство по методам исследования, теххимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности, 1969, т. 5, с. 121.
13. Haken J. K., J. Chromatog., 1966, v. 23, No 3, p. 375.
14. Ackman R. G. J. Am. Oil Chem. Soc., 1963, v. 40, No 10, p. 564.

УДК 667.612.6

## Сравнительная оценка методов определения укрывистости

П. И. ЕРМИЛОВ, Е. П. ТРЕТЬЯКОВА, Л. А. ШАБРОВА

(Ярославский технологический институт)

Одним из основных малярно-технических и экономических показателей красочных систем является укрывистость, которая зависит от разности коэффициентов преломления пигмента и связующего, коэффициента поглощения света и размера частиц или агрегатов частиц [1].

Укрывистость как показатель свойств красок и эмалей дает наиболее ценную информацию о дисперсности пигмента и степени его флокуляции. По ГОСТ 8784—59 укрывистость определяют визуально по укрытию контрастной черно-белой подложки — «шахматной доски». Результаты, полученные этим методом, субъективны. Расхождение между параллельными определениями составляет  $\pm 10$ —20%. Предложены фотоэлектрические приборы — крипометры, основанные на измерении минимальной толщины непросвечивающего слоя красок [2, с. 34—48]. Однако они не нашли применения, так как при замене визуального метода наблюдения инструментальным принцип определения не меняется.

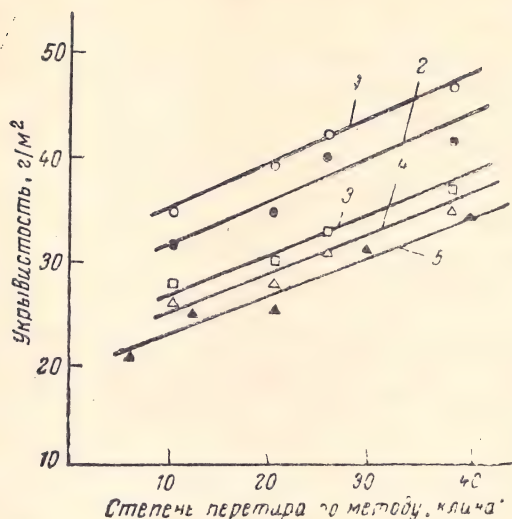
Теоретически обоснованными являются методы, использующие 2-константную теорию рассеяния и отражения света М. М. Гуревича, Р. Кубелки и Ф. Мунка. На основе измерения коэффициентов

диффузного отражения неокрашенного  $R_0$  и переукрашенного  $R_\infty$  пигментированного слоя на белой и черной подложках с помощью фотометра и блескомера можно получить необходимые данные для расчета укрывистости [3]. Существуют криволинейные номограммы Галля и Кремера для упрощенного расчета константы рассеяния  $S$  по коэффициентам отражения  $R_0$  и  $R_\infty$  [4].

Предложен [5] упрощенный метод расчета кроющей способности в  $\text{м}^2/\text{л}$ , которую легко перевести в  $\text{г}/\text{м}^2$ . Исходные данные получают с помощью компаратора цвета и определяют константу рассеяния по специальным номограммам.

Существует более сложный инструментально-математический метод расчета укрывистости на основе той же 2-константной теории. Экспериментально измеряют на компараторе цвета, например ЭКЦ-1,  $R_0$  и  $R_\infty$  и, зная толщины неукрывающего и переукрывающего слоя краски, проводят сложные расчеты с применением ЭВМ [6]. Разработаны алгоритмы для расчета укрывистости как на черно-белой, так и серой подложке. Последние имеют большое практическое значение, так как на практике приходится укрывать не черно-белые, а серые металлические поверхности или цветные (по грунтам).





Зависимость укрывистости двуокиси титана Р-02 в лаке ПФ-060 (при ОКП=40% в расчете на сухую пленку):

1 — «шахматная доска»; 2 — компаратор цвета ФКЦ-ШМ с расчетом по номограммам; 3 — фотометр ФМ-56; 4 — блескомер ФБ-2; 5 — компаратор цвета ФКЦ-ШМ с расчетом на ЭВМ (ОКП-24,5% в расчете на сухую пленку).

Представляет большой интерес сравнительная оценка результатов определения укрывистости перечисленными методами.

В работе использовалась двуокись титана марки РО-2, диспергируемая в растворах лака ПФ-060. Накраски (по стеклу) получали пневматическим распылением. Толщину слоя оценивали весовым методом. Коэффициенты отражения определяли на фотометре ФМ-56 и блескомере ФБ-2,  $R_0$  и  $R_\infty$  — на компараторе цвета ФКЦ-ШМ с зеленым светофильтром. Расчет производили по алгоритмам на ЭВМ «Проминь-М». Результаты определения укрывистости в зависимости от степени дисперсности приведены на рисунке.

В результате проведенной работы установлено, что методы, основанные на 2-константной теории, применимы лишь при концентрации пигмента в пленке не более 50 вес. %. При больших концентрациях вследствие «оптического слияния» частиц пигмента происходит резкое уменьшение константы рассеяния, и значение укрывистости не соответствует истинному. «Оптическое слияние» частиц искажает результаты особенно значительно при высокой степени дисперсности пигмента. Поэтому применение методик расчета укрывистости по номограммам и на ЭВМ дает надежные результаты при соотношении пигмент : связующее до 50 : 50.

Применение фотометра в методе контрастных отношений не исключает субъективных ошибок. Кроме того, как фотометр, так и блескомер имеют недостаточную чувствительность, что снижает точность и практическую ценность применения этих приборов.

Более прогрессивными и точными являются методы, основанные на измерении коэффициентов отражения на компараторах цвета ЭКЦ-1 или ФКЦ-ШМ с расчетом укрывистости на ЭВМ по алгоритму [6].

Определение укрывистости по методу контрастных отношений требует в 7—8 раз большей затраты времени, чем по «шахматной доске». Методы, основанные на 2-константной теории, требуют на подготовку образцов столько же времени, как и в случае «шахматной доски», и для расчета укрывистости единичной точки время не сокращается. Но эти методы целесообразно применять при массовом контроле образцов для расчета целой серии значений укрывистости. При этом время расчета по номограммам сокращается в 2—3 раза, а на ЭВМ — пропорционально количеству рассчитываемых значений укрывистости.

Абсолютные значения величины укрывистости, найденные разными методами, значительно отличаются друг от друга. Стандартный метод визуального определения укрывистости по шахматной доске дает явно завышенный расход краски. Значения укрывистости, рассчитанные с применением криволинейных номограмм, имеют большой разброс, ввиду неизбежности ошибок при нахождении промежуточных факторов по графикам. Следует обращать внимание на зависимость укрывистости от величины ОКП, особенно при использовании компараторов цвета.

Приведенные результаты свидетельствуют о целесообразности применения приборно-математического метода определения укрывистости с расчетами на ЭВМ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бобыренко Ю. Я. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1966, № 2, с. 50—53.
2. Якубович С. В. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий. Л.-М., Госхимиздат, 1952.
3. Верхованцев В. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1965, № 1, с. 54—56.
4. Gall L., Krömer M. Farbe+Lack, 1963, Bd. 69, Nr 4, S. 261.
5. Ермолаева Т. А. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1973, № 2, с. 55—56.
6. Манусов Е. Б. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 5, с. 58—60.



# Определение прочности связи покрытий со сталью неразрушающим методом

А. И. КРАСИЛЬЩИКОВ, Г. Я. ЛОЗОВИК, Ц. Б. АЙЗЕНФЕЛЬД,  
С. И. ХАРХАРДИН

(Всесоюзный заочный институт пищевой промышленности)

В настоящее время известны неразрушающие способы определения адгезионной прочности (А) покрытий с металлом при помощи ультразвука [1] и теплового импульса. Весьма перспективной представляется оценка А по изменению энергетического состояния металла с помощью электрохимической поляризации окрашенного электрода.

Как известно, при нанесении покрытия на металл энергетическое состояние металла (стационарный потенциал, плотность тока анодной пассивации) изменяется. Проникновение электролита через пленку осуществляется в основном не через поры, а в результате диффузии через материал пленки [2, 3]. На границе раздела металл — полимер возникает двойной электрический слой, который, с одной стороны, способствует адгезии пленки к металлу, а с другой — обуславливает торможение электродных процессов на металле под пленкой и снижает ток пассивации. Предполагается, что это снижение тем больше, чем больше А к металлу [4, 5]. С целью подтверждения этого факта и выяснения возможности оценки А методом поляризации окрашенного электрода было проведено излагаемое в настоящей статье исследование.

На одних и тех же объектах проводились как механические испытания А, так и электрохимическая поляризация окрашенного электрода. В качестве объекта исследования были взяты покрытия на основе вулканизатов хлорсульфированного полиэтилена — ХСПЭ, полученные из лаковых растворов [6] на стали марки Ст. 3.

Для механических испытаний была использована методика, разработанная применительно к паре покрытие ХСПЭ — Ст. 3 [7], прибором служил [8] РУМ-65. Покрытия имели примерно одинаковую толщину 30—50 мкм.

Исследовалось влияние на адгезионную способность покрытий типа вулканизирующего агента, модификации полярной синтетической смолой и способа ее введения.

Как видно из рис. 1, использование в качестве вулканизирующего агента аддукта смолы Э-40 и м-фенилендиамин (аддукта ЭДМ)\* приводит к некоторому увеличению А покрытий, а ароматических диаминов уменьшает А с увеличением степени структурирования покрытий. Увеличения А можно добиться, вводя в композицию полярную синтетическую смолу, например феноло-формальдегидную смолу 101л [6]. Эту смолу можно вводить в ХСПЭ двумя способами: на вальцах, с последующим совместным переводом в раствор, и смешением растворов ХСПЭ и смолы. Установлено, что лишь введение смолы на вальцах приводит к желаемому эффекту.

\* Режим отверждения 1 ч при 120°C.

Аналогичные результаты были получены и при исследовании покрытий методом электрохимической поляризации окрашенного электрода. Из приведенных ниже данных и рис. 2 видно, что применение



Рис. 1. Зависимость сопротивления отрыву от типа и количества отвердителей ХСПЭ — п-фенилендиамина (1), м-фенилендиамина (2) и аддукта ЭДМ (3).

аддукта ЭДМ и модификация феноло-формальдегидной смолой вызывает существенное уменьшение плотности тока анодной пассивации, причем также

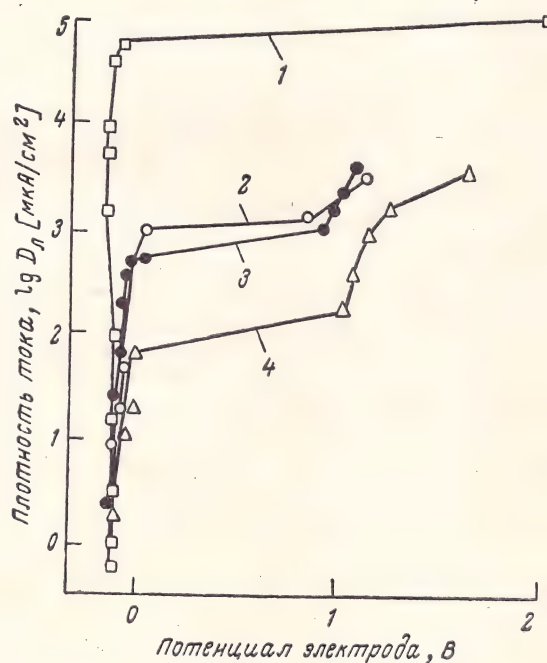


Рис. 2. Влияние различных отвердителей и модификации смолы 101л на плотность тока анодной пассивации:

1 — непокрытый электрод; 2 — электрод, покрытый ХСПЭ, отвержденным м-фенилендиамином; 3 — то же аддуктом ЭДМ; 4 — электрод, покрытый композицией ХСПЭ — смола 101л, отвердитель ЭДМ.



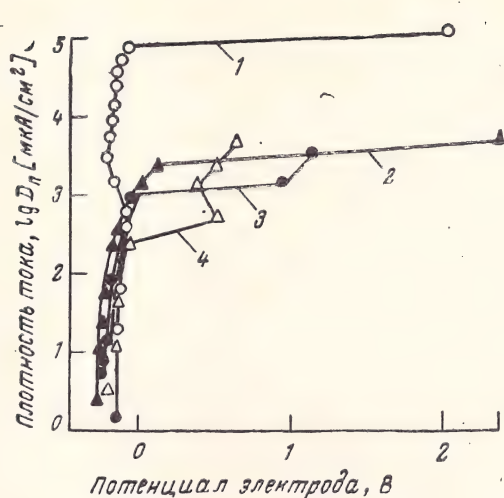


Рис. 3. Влияние модификации смолой 101л и способа ее введения на плотность тока анодной пассивации: 1 — непокрытый электрод; 2 — электрод, покрытый ХСПЭ; 3 — электрод, покрытый ХСПЭ, в раствор которого введена смола 101л (1:1); 4 — то же, но смола 101л введена на вальцах.

лишь введение смолы на вальцах существенно снижает плотность тока (рис. 3).

|   |                        |
|---|------------------------|
|   | А, кгс/см <sup>2</sup> |
| Непокрытый электрод   | —                      |
| Электрод, покрытый ХСПЭ, отвержденным м-фенилендиамин             | 5,1                    |
| То же аддуктом ЭДМ  | 10,3                   |
| Электрод, покрытый композицией ХСПЭ+смола 101 л, отвержденной ЭДМ | 13,7                   |

Из сравнения полученных данных видно, что большему сопротивлению отрыву от стальной подложки соответствует наименьшая плотность тока анодной пассивации, т. е. чем выше А, тем легче пассивируется подложка. Это делает возможным применение метода электрохимической поляризации окрашенного электрода для сравнительной оценки А различных покрытий.

С этой целью метод был использован для подбора наиболее эффективного адгезионного подслоя (грунта) под покрытия ХСПЭ, так как при помощи механических испытаний выбрать лучший грунт почти невозможно. Как видно из рис. 4, наиболее эффективным грунтом под покрытия на основе ХСПЭ оказался аллопреновый.

Более высокие адгезионные и, следовательно, защитные свойства покрытий на основе ХСПЭ\* по

\* Композиция содержит ХСПЭ + смола 101 л в соотношении 1:1; отверждена аддуктом ФГМ (аддукт фенилглицидилового эфира и м-фенилендиамина) при 120 °С в течение 1 ч.

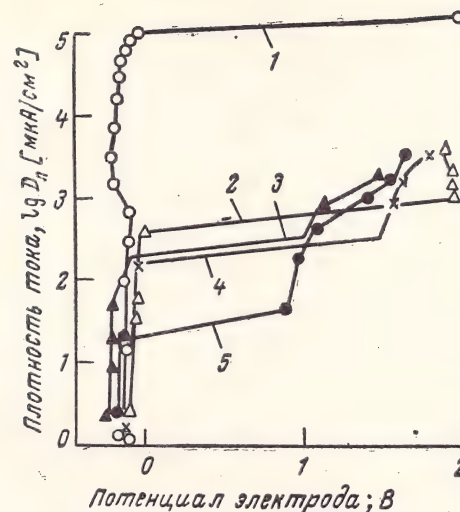


Рис. 4. Влияние различных грунтов на плотность тока анодной пассивации:

1 — непокрытый электрод; 2 — электрод, покрытый ХСПЭ, отвержденным аддуктом ФГМ; 3 — то же по хлорнаиритовому грунту; 4 — то же по эластомеру ГЭН-150 (В); 5 — то же по аллопреновому грунту.

аллопреновому грунту подтвердили и результаты испытаний на стальных образцах в 20%-ной соляной кислоте при 60 °С (см. таблицу).

| Вид грунта     | Общая толщина покрытия, мкм | Время испытаний до появления пор, ч |
|----------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| Хлорнаиритовый | 250                         | 320                                 |
| ГЭН-150 (В)    | 220                         | 815                                 |
| Аллопреновый   | 250                         | 3140                                |

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Miller N., Boruff H. Adhesives Age, 1963, v.6, No 6, p. 32—34.
2. Розенфельд И. Л., Жигалова К. А., Бурьяненко В. Н. В кн.: Коррозия металлов и сплавов, № 2. М., «Химия», 1965, с. 220—224.
3. Муров В. А. Автореферат диссертации, МИХМ, 1970.
4. Айзенфельд Ц. Б. и др. ЖПХ, 1964, т. 37, № 8, с. 1747—1749.
5. Айзенфельд Ц. Б., Красильщиков А. И. В кн.: Борьба с коррозией в химической и нефтеперерабатывающей промышленности. М., «Машиностроение», 1968, с. 83—86.
6. Лозовик Г. Я. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1968, № 3, с. 40—41.
7. Лозовик Г. Я. Автореферат диссертации. МИХМ, 1969.
8. Харахардин С. И. и др. Зав. лаб. (в печати).



# Метод определения твердости лакокрасочных покрытий по глубине внедрения индентора при малых нагрузках

Н. Г. ГЛОНТИ, А. А. ЗОТОВ

(Московский лесотехнический институт)

В настоящее время для определения твердости лакокрасочных покрытий чаще всего пользуются приборами маятникового типа М-3 и ТМЛ-1. Исследования ряда институтов показали, что они малопригодны для этих целей, так как на результат замера оказывает значительное влияние шероховатость испытуемой поверхности. Поэтому нередко пользуются прибором марки ПМТ-3, принцип работы которого основан на внедрении в испытуемый материал алмазной пирамиды и измерении при помощи микроскопа диагонали оставленного индентором отпечатка. Однако опыт показал непригодность данного прибора для замера твердости сравнительно мягких и шероховатых покрытий. На мягких покрытиях в силу упругого восстановления материала отпечаток, оставленный индентором, «заплывает» частично или полностью и измерить его затруднительно. На шероховатых матовых пленках отпечаток визуально трудно различить и замерить при помощи микроскопа.

Избежать указанных недостатков можно при условии непосредственного измерения глубины внедрения индентора в материал. Так как серийный прибор ПМТ-3 не приспособлен для измерения величины перемещения индентора, авторами разработан, изготовлен и испытан макет прибора для определения твердости лакокрасочных покрытий, позволяющий определить фактическую (полную) глубину внедрения индентора в испытуемый материал. Прибор условно назван нами ПТЛ (прибор твердости лакокрасочных покрытий). Он создан на базе прибора ПМТ-3, с использованием некоторых его узлов.

Схема ПТЛ представлена на рис. 1. Детали 1—6 были взяты от прибора ПМТ-3. Механизм нагружения 4 можно перемещать относительно кронштейна при помощи маховичка 5 и рукоятки 6. Для замера глубины внедрения нами был использован модернизированный датчик 8 марки ДД-10 (модернизация заключалась в сошлифовке мембраны до вскрытия сердечника катушек). Датчик может вертикально перемещаться при помощи механизма, состоящего из рейки 7 и шестерен. Он имеет магнитную связь со стальной тарелочкой 9, жестко закрепленной на штоке индентора.

Сигнал от датчика поступает на двухканальный индуктивный индикатор давления ИД-2И, который состоит из блока питания 11, усилителя преобразователя 12 и распределительного щитка 13. На выходе индикатора давления установлены многопредельные шунты 14 и микроамперметр 15.

После сборки прибора была проведена тарировка датчика. При тарировке измерялся зазор между тарелочкой и поверхностью датчика. В результате

был построен тарировочный график с кривыми, показывающими зависимость силы тока, фиксируемого микроамперметром, от величины зазора между мембраной датчика и тарелочкой 9. Тарировка показала, что применяя шунты, можно изменять чувствительность прибора в диапазоне от 100 до 0,001 мкм/мА. Таким образом, используя коробку шунтов и тарировочный график, можно по показаниям амперметра фиксировать весьма небольшие перемещения индентора.

Для определения показателя твердости материала по известному значению заглубления индентора

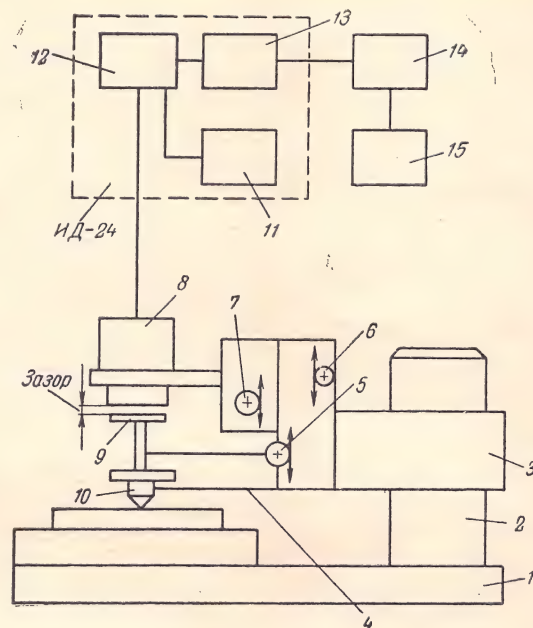


Рис. 1. Схема прибора ПТЛ:

1 — станция; 2 — колонка; 3 — кронштейн; 4 — механизм нагружения индентора; 5 — маховичок; 6 — рукоятка; 7 — рейка; 8 — датчик; 9 — тарелочка; 10 — индентор; 11 — блок питания; 12 — усилитель преобразователя; 13 — распределительный щиток; 14 — многопредельные шунты; 15 — микроамперметр М-95.

необходимо определить площадь контакта индентора с материалом. В качестве индентора использовалась алмазная четырехгранная пирамида с углом между гранями  $\alpha = 136^\circ$ .

Площадь контакта индентора с материалом определяется по формуле

$$F = \frac{2h_f^2 \operatorname{tg} \alpha/2}{\cos \alpha/2} \text{ (мм}^2\text{)}$$

где  $h_f$  — фактическая глубина внедрения.

Твердость исследуемого материала рассчитываем по формуле

$$H = \frac{P}{F} \text{ (кгс/мм}^2\text{)}$$



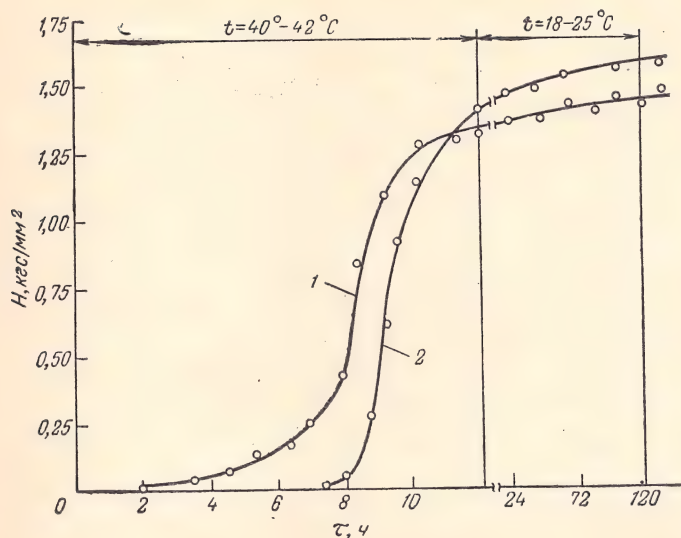


Рис. 2. График изменения твердости покрытия лаком НЦ-222 во времени приборами ПТЛ (1) и ПМТ-3 (2).

где  $P$  — величина груза, действующего на индентор. После преобразования формула для подсчета показателя твердости имеет вид:

$$H = 37,98 \frac{P}{h_z^2} \text{ (кгс/мм}^2\text{)}$$

При помощи разработанного прибора определялась твердость лака НЦ-222 во времени от момента нанесения лака на образец. Одновременно с целью сравнения такие же замеры проводились прибором ПМТ-3;  $P=5$  гс.

Покрытие формировалось на стеклянной подложке. Толщина покрытия через 72 ч после нанесения  $\delta=200$  мкм. Первые 12 ч образец выдерживался в сушильном шкафу при  $40-42^\circ\text{C}$ . Затем температура образца доводилась до комнатной и производились замеры.

По результатам замеров построен график (рис. 2) изменения твердости во времени, из которого видно, что первый замер твердости прибором ПТЛ удалось сделать через 2 ч после нанесения лака на подложку, а прибором ПМТ-3 — только через 7,5 ч. На участке графика после 12 ч с момента нанесения кр. 2 проходит выше кр. 1. Это объясняется упругим восстановлением материала, вследствие чего размер отпечатка, замеренного на ПМТ-3, уменьшается.

На основании вышесказанного можно сделать следующие выводы:

1. Метод определения твердости по глубине внедрения индентора выгодно отличается от метода, основанного на замере диагонали отпечатка после снятия нагрузки, так как обладает большей чувствительностью и позволяет испытывать лаки во всем диапазоне от «мягких» до «твердых».

2. При определении твердости по глубине внедрения индентора исключается субъективная и трудоемкая операция измерения диагонали отпечатка, вследствие чего повышается точность и быстрота испытания.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Охрименко И. С., Колин В. Л. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1962, № 2, с. 48—52.
- Шубина И. И. «Деревообрабатывающая промышленность», 1968, № 7, с. 11—13.
- Пинегин С. В., Орлов А. В., Гудченко В. М. Контактная прочность ситаллов. М., «Наука», 1970, 77 с.

УДК 535.24:546.72:667.622.118.22

## Экстракционно-фотометрический метод определения примеси железа в пигментной двуокиси титана

(Краткое сообщение)

К. И. БАНОКИНА, А. В. ЖОЛНИН

(Челябинский филиал ГИПИ ЛКП)

Технические требования к снижению содержания хромоформных примесей (железо, хром) в пигментной двуокиси титана постоянно повышаются, что обусловлено в основном их влиянием на цветовые характеристики пигмента. В действующем ГОСТ 9808—65 на пигментную двуокись титана марки АВ допускается содержание железа (в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) не более 0,02%. Методики, описанные в литературе, не позволяют с достаточной точностью определить такие количества железа в пигменте. Фотометрические методы определения микроколичеств железа в различных материалах характеризуются высокой чувствительностью, но не являются избирательными.

Нами применен\* 1-нитрозо-2-нафтол, в качестве экстрагента — изоамиловый спирт, который при двукратной экстракции ( $\text{pH } 7,5 \pm 0,5$ ) практически полностью и избирательно экстрагирует железо. Маскирование титана проводится винной кислотой. 1-Нитрозо-2-нафтол образует с  $\text{Fe}^{2+}$  комплекс зеленого цвета с полосой поглощения в области 710 нм. Молярный коэффициент погашения  $2,16 \cdot 10^4$ . Комплекс устойчив в интервале  $\text{pH } 5,8-8,0$ . Растворы подчиняются закону Бера при концентрации железа 0,5—2,0  $\mu$ .

\* Бабко А. К., Михельсон П. Б. Укр. хим. ж., 1958, т. 22, с. 676—679. Бланк А. Б., Федорова И. И., Тэтэ Л. Э. ЖАХ, 1969, т. 24, № 9, с. 1367—1375.



**Методика определения.** Навеску двуокиси титана около 0,1000 г растворяют при нагревании в смеси 2,5 мл серной кислоты и 1,5 г сульфата аммония в стакане емкостью 50 мл (реактивы должны быть особой чистоты). После охлаждения раствор разбавляют водой до объема 40 мл и в случае осадка (кремнекислоты) фильтруют через беззольный фильтр «белая лента». Фильтр с осадком промывают 2—3 раза горячей водой. Фильтрат и промывные воды собирают в стакан емкостью 200—250 мл, прибавляют по 5 мл 10%-ного раствора винной и аскорбиновой кислот, 2—3 капли 0,1%-ного водно-спиртового (20%-ный раствор спирта в воде) фенолового красного и нейтрализуют раствором аммиака (1:1) до появления розового окрашивания. Затем прибавляют 5 мл 0,1%-ного раствора 1-нитрозо-2-нафтола\* и доводят объем раствора до 150 мл бидистиллированной водой. Через 40 мин раствор переводят в делительную воронку емкостью 200—250 мл и экстрагируют изоамиловым спиртом 2 порциями по 10 мл. Экстракт собирают в мерную колбу емкостью 25 мл и доводят до метки изоамиловым спиртом. Перед колориметрированием раствор фильтруют через сухой неплотный фильтр в сухую колбу. Оптическую плотность анализируемого и контрольного растворов измеряют относительно изоамилового спирта на фотоколориметре ФЭК-56 в кюветах с толщиной слоя 50 мм (красный светофильтр). Используя найденные величины оптической плотности, с помощью калибровочного графика определяют количество железа в растворе.

Для построения графика берут 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 мл стандартного раствора железа\*\* в делительную воронку, разбавляют водой до объема 50 мл. Затем прибавляют все реактивы

\* 1 г 1-нитрозо-2-нафтола растворяют в 120 мл 1 н. раствора едкого кали, разбавляют водой до 1 л, перемешивают и фильтруют.

\*\* Стандартный раствор железа (0,1 мг/мл) готовили следующим образом: 0,4977 г перекристаллизованной соли Мора (марки х. ч.) окисляют в сернокислой среде медицинским пергидролем и разбавляют водой до 1 л. Для построения графика перед применением раствор разбавляют в 10 раз (0,01 мг/мл Fe).

в том порядке, как описано выше. По полученным данным, предварительно вычтя из них результаты контрольного опыта, строят калибровочный график.

Точность предлагаемого метода проверяли методом добавок (см. таблицу). Видно, что относительная ошибка определения не превышает 3,3%.

| Взято,<br>г | Найдено,<br>г | $\bar{x}$ | Ошибка определения   |                  | $\varepsilon_a, k$ | Относительная погрешность среднего результата, % |
|-------------|---------------|-----------|----------------------|------------------|--------------------|--|
|             |               |           | Абсолютная, $\gamma$ | Относительная, % |                    |  |
| 5,00        | 4,84          | 4,97      | -0,16                | 3,3              | 0,28               | 5,6  |
|             | 5,08          |           | +0,08                | 1,6              |                    |  |
|             | 5,00          |           | 0                    | 0                |                    |  |
| 10,00       | 10,00         | 10,00     | 0                    | 0                | 0                  | 0  |
|             | 10,00         |           |                      |                  |                    |  |
|             | 10,00         |           |                      |                  |                    |  |
| 15,00       | 14,72         | 15,12     | -0,28                | 1,9              | 0,86               | 5,7  |
|             | 15,28         |           | +0,28                | 1,9              |                    |  |
|             | 15,37         |           | +0,37                | 2,1              |                    |  |
| 20,00       | 20,30         | 19,86     | +0,30                | 1,5              | 1,10               | 5,5  |
|             | 19,87         |           | -0,13                | 0,6              |                    |  |
|             | 19,40         |           | -0,60                | 3,0              |                    |  |

Для оценки точности метода результаты проверки обрабатывали статистическим методом. Из данных таблицы следует, что истинное значение содержания железа ( $\mu$ ) попадает в установленный доверительный интервал, т. е.  $\bar{x} - \mu$  значительно меньше  $\varepsilon_{a, k}$ , что указывает на незначительную систематическую ошибку. Относительная погрешность среднего результата не более 6%.

УДК 543.544:678.674

## Хроматографический анализ спиртовых компонентов алкидных и полиэфирных смол

(Краткое сообщение)

В. И. ЛУЩИК, В. Р. ЗЛОБИНА, В. Г. ГОМОЗОВА

(ГИПИ ЛКП)

Целью описываемой работы являлось исследование разделения смеси спиртов из большего количества компонентов и более четкая, чем в работе [1], их идентификация. Для решения поставленных задач необходимо, чтобы пики продуктов реакции аминов с кислотами не сливались на хроматограмме с пиками ацетатов исследуемых спиртов.

Эспозито и Сванн омыляли смолы бутиламином [2, 3]. В работе [3] разделяли силиловые эфиры спиртов. Некоторые авторы расщепляли смолы  $\beta$ -фенилэтиламином [4, 5].

Мы считали целесообразным подобрать такой амин, продукты реакции которого с кислотами оставались бы в испарителе в процессе анализа, а продолжительность аминолитиза не превышала бы 1 ч. Опробование ряда аминов (гексаметилендиамин, 1,4-диаминодифенилметан, полиэтиленполиамин)

показало, что лучшие результаты получаются при работе с последним (ПЭПА). Предварительным анализом было установлено, что смесь из 13 ацетатов спиртов хорошо разделяется на такой жидкой фазе, как силиконовый эластомер Е-301, при следующих параметрах хроматографирования: хроматограф ЛХМ-8МД, модель 5; колонка из нержавеющей стали размером 200×0,3 см; твердый носитель — хромосорб 80—100 меш; неподвижная фаза — силиконовый эластомер Е-301, 15%; температура колонки 100—250 °С, скорость подъема — 4 °С/мин; температура впуска пробы 250 °С; детектор — пламенно-ионизационный, чувствительность 3·10<sup>-9</sup> А; самописец: 0—1 мВ, 1 с, 1 см/мин; продолжительность анализа 45 мин.

При хроматографировании смеси ацетатов 13 спиртов было получено хорошее разделение ком-



понентов. Применение для омыления бутиламина или моноэтаноламина не дает возможности использовать фазу Е-301, так как продукты реакции аминов с кислотами выходят на хроматограмме широкими пиками, сливающимися с пиками многих ацетатов спиртов. Относительное время удерживания ацетатов исследуемых спиртов представлено ниже:

|                       |      |                      |      |
|-----------------------|------|----------------------|------|
| Этиленгликоль . . . . | 0,54 | Глицерин . . . . .   | 1,31 |
| 1,2-Пропандиол . . .  | 0,60 | Метриол . . . . .    | 1,65 |
| 1,3-Пропандиол . . .  | 0,75 | Этриол . . . . .     | 1,85 |
| Неопентилгликоль . .  | 0,81 | Пентаэритрит . . . . | 2,30 |
| 1,3-Бутандиол . . . . | 0,91 | N-Фенилдиэтаноламин  | 2,60 |
| 1,4-Бутандиол . . . . | 1,00 | Диэтанолтолуидин . . | 2,75 |
| Диэтиленгликоль . . . | 1,17 |                      |      |

Для определения содержания спирта в смоле навеску в количестве 0,5 г (с точностью  $\pm 0,0002$  г) помещали в коническую колбу емкостью 25 мл, вводили внутренний стандарт (1,4-бутандиол или пентаэритрит при определении азотсодержащих спиртов) в количестве 15—20% от массы смолы с той же точностью, добавляли 0,6 г ПЭПА и нагревали на песчаной бане с обратным холодильником в течение 1 ч. После охлаждения реакционной массы в колбу заливали 6 мл уксусно-

го ангидрида и продолжали нагревание в течение 30 мин. Затем охлажденную смесь вводили в хроматограф. Количество реагентов, используемых для обработки смолы, значительно меньше по сравнению с [1]. Расчет количества спиртов в смолах производили по методу внутреннего стандарта. Относительная ошибка определения не превышала 5%.

Проведенная работа показала, что на силиконовой фазе Е-301 хорошо разделяется смесь ацетатов 13 спиртов, а использование для омыления ПЭПА дает возможность определять в смолах все указанные спирты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лушик В. И., Злобина В. Р., Гомозова В. Г. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 3, с. 41—43.
2. Esposito G. G., Swann M. H. Anal. Chem., 1961, v. 33, No 13, p. 1854—1858.
3. Esposito G. G., Swann M. H. Anal. Chem., 1969, v. 41, No 8, p. 1118—1120.
4. Wittendorfer R. E. Anal. Chem., 1964, v. 36, No 4, p. 930—931.
5. Court F. H., Cassel N. J. P., Valk J. A. M. Farbe + Lack, 1969, Bd. 75, No 3, S. 218—221.

## Оборудование, механизация и автоматизация

УДК 667.612.36

### Рациональная технология диспергирования пигментов в системе дисольвер—бисерная мельница

Б. И. БУНЦЕЛЬМАН, Ю. М. БРОДСКИЙ

(гипи лкп)

**В** настоящее время при производстве эмалей дисольвер, работающий в комплексе с бисерной мельницей, используется как вспомогательный аппарат для предварительного смешения компонентов. Рецепт суспензий для диспергирования в бисерных мельницах автоматически переносится на дисольвер без учета его особенностей как диспергирующего аппарата. Теория процесса диспергирования [1, с. 191—199] создает предпосылки для более рациональной эксплуатации дисольвера. Известно, что смачивание и особенно диспергирование наиболее интенсивно проходят в среде низкоконцентрированных растворов пленкообразующего (в случае алкидных смол 5—15%). Однако такие системы агрегативно неустойчивы, и поэтому в качестве дисперсионной среды было предложено [2] использо-

вать растворы смол «критической» концентрации (20—35%).

В дисольвере, работающем в качестве аппарата диспергирования, смачивание, собственно диспергирование и стабилизация системы пигмент—пленкообразующее проходят одновременно, тогда как система двух различных аппаратов позволяет искусственно разграничить процесс, создавая более благоприятные условия для протекания в дисольвере преимущественно начальных стадий, а в бисерной мельнице — конечных стадий, что облегчает работу последней. Так, в дисольвере процесс можно вести вначале при концентрации ниже критической (5—15%), когда преобладают явления смачивания и дезагрегации пигментных частиц, а затем (для обеспечения стабильности системы) постепенно по-



вышать концентрацию до критической путем введения 40—60%-ных лаков. Изложенные выше соображения подтвердились на примере диспергирования газовой сажи ДГ-100 в растворах алкидно-стирольной смолы при производстве эмали МС-17 черной.

Использовалась установка, состоящая из дисольвера емкостью 1,25 м<sup>3</sup> с дискофрезерной мешалкой, двух последовательно установленных мельниц емкостью по 100 л, насосов-дозаторов, приемной емкостной аппаратуры. Мельницы были снабжены мешалками с эксцентричными кольцами; в каждую загружено 175 кг стеклянных шариков диаметром 2—3 мм.

Компоненты вводились в дисольвер в следующем порядке: сперва ксилол, сажа, затем (при перемешивании) первая порция 42—44%-ного алкидно-стирольного лака МС-080 с таким расчетом, чтобы концентрация пленкообразующего в растворе составляла примерно 10% (1 стадия по табл. 1). После перемешивания в течение 15 мин (до загустевания суспензии) вводилась вторая порция лака до достижения концентрации порядка 20% (стадия 2). Суспензия перемешивалась в течение 1 ч (до загустевания, стадия 3), после чего вводилась последняя порция лака и все содержимое перемешивалось 5—10 мин (стадия 4). Достигнутая концентрация (33%) обеспечивала стабилизацию суспензии при дальнейшем диспергировании в бисерной мельнице.

Рецептуры суспензии на каждой стадии процесса и некоторые соответствующие им технологические показатели приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

| Компоненты                     | Рецептура, вес. %, на стадиях |       |       |       |
|--------------------------------|-------------------------------|-------|-------|-------|
|                                | 1                             | 2     | 3     | 4     |
| Ксилол . . . . .               | 71,7                          | 58,1  | 42,1  | 22,8  |
| Сажа ДГ-100 . . . . .          | 28,3                          | 23,0  | 16,7  | 9,0   |
| Лак МС-080 (44%-ный) . . . . . | —                             | 18,9  | 41,2  | 68,2  |
|                                | 100,0                         | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

Таблица 2

| Технологические показатели                     |                            |      |      |    |
|--|----------------------------|------|------|----|
| Показатель                                     | Номера рецептов по табл. 1 |      |      |    |
|  | 1                          | 2    | 3    | 4  |
| Концентрация пленкообразующего, % . . . . .    | 0                          | 10,8 | 21,8 | 33 |
| Длительность перемешивания, мин . . . . .      | 5                          | 15   | 60   | 5  |
| Коэффициент заполнения дисольвера, % . . . . . | 23                         | 30   | 42   | 83 |

Из рис. 1 видно, что на каждой стадии процесса вязкость\*  $\eta$  повышалась до определенного предела, после чего практически оставалась постоянной. Время достижения постоянной  $\eta$  принималось нами как достаточное для смачивания и дезагрегации сажи на данной стадии. Точки 2 и 3 характеризуют  $\eta$  суспензии перед введением очередной порции лака.

Повышение структурной  $\eta$  суспензии на каждой стадии процесса свидетельствует о развитии поверх-

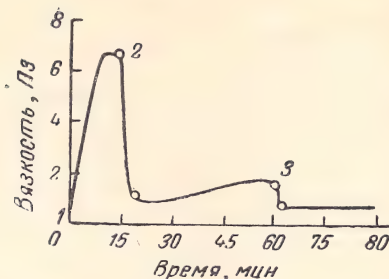


Рис. 1. Изменение вязкости суспензии в процессе предварительного диспергирования (2, 3 — экспериментальные точки).

ности пигмента и, соответственно, уменьшении размеров его частиц, т. е. о том, что протекает диспергирование. Увеличение  $\eta$  способствует интенсификации разрушения агрегатов частиц за счет развития усилий сдвига в рабочей области дисольвера (вблизи мешалки).

Изменение реологических свойств суспензии в процессе диспергирования приведено на рис. 2. Как явствует из него, предварительному диспергированию подвергались структурированные системы (кр. 2 и 3), а в бисерную мельницу подавалась суспензия, соответствующая состоянию ньютоновской жидкости (кр. 4). Кр. 5 характеризует суспензию после диспергирования в бисерной мельнице, как близкую к ньютоновской жидкости. Фактор флокуляции  $\Gamma_f = 1,5$  [3]. Такие суспензии, как известно [2, 3], стабильны в процессе диспергирования и при составлении эмали.

Ниже приведены некоторые технологические показатели процесса производства эмали МС-17 черной по предложенному методу:

|  |       |
|--|-------|
| Вязкость суспензии в дисольвере по ВЗ-4, с . . . . .         | 26—39 |
| Температура суспензии в дисольвере, °С . . . . .             | 25—30 |
| Степень перетира по «клину»                                  |       |
| после первой мельницы . . . . .                              | 30    |
| после второй мельницы . . . . .                              | 20    |
| Среднее время пребывания суспензии в мельнице, мин . . . . . | 10    |
| Температура суспензии после второй мельницы, °С . . . . .    | 30    |
| Производительность, кг/ч                                     |       |
| по суспензии . . . . .                                       | 145,8 |
| по готовой эмали . . . . .                                   | 238   |

В аналогичных условиях были проведены испытания этих же мельниц с применением металлических шариков. В каждую мельницу загружалось примерно 500 кг шариков диаметром 3 мм. При небольшом выигрыше в производительности (250 кг/ч по эмали) наблюдалась более высокая температура суспензии на выходе из мельницы (до 70 °С), больший расход электроэнергии и повышенный износ мелющих тел, мешалки и корпуса мельницы. Следовательно, использование стеклянных шариков предпочтительнее.

Для выявления преимуществ новой технологии перед традиционной проводились операции, в которых дисольвер загружался в следующем порядке: растворитель, лак, затем при перемешивании сажа в соответствии с рецептурой 4. В этом случае после 3-часового перемешивания, увеличения вязкости не наблюдалось; по окончании перемешивания сажа

\* Определялась с помощью вискозиметра Реотест при скорости сдвига 145 с<sup>-1</sup>.



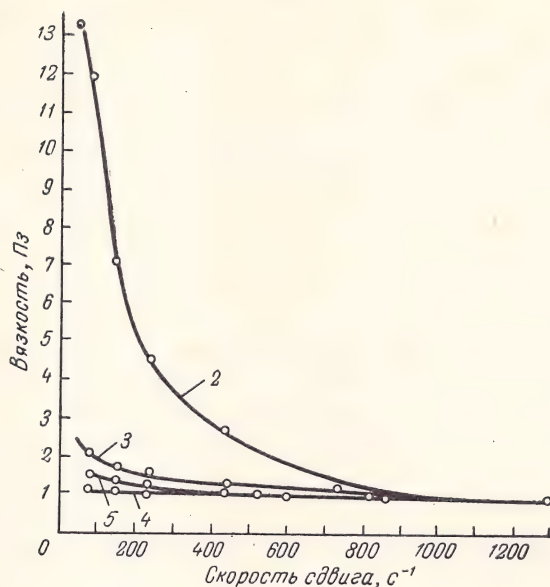


Рис. 2. Реологические свойства суспензии в процессе диспергирования (2—4—соответствуют номерам рецептов в табл. 1, 5—после бисерной мельницы).

выпадала в осадок и забивала коммуникации. После прочистки и налаживания производительность установки составляла 75 кг/ч (по суспензии), т. е.

в 2 раза меньше, чем по новой технологии. Готовая эмаль МС-17 соответствовала ТУ УХП 105—59. В течение 2 мес. хранения изменения вязкости и дисперсности не наблюдалось.

В лабораторных условиях на однолитровых дисольвере и бисерной мельнице по описанному методу было проведено диспергирование сажи ДГ-100 в алкидном лаке ПФ-064 и в меламино-алкидном лаке МЛ-040, а также голубого фталоцианинового пигмента в лаке МЛ-040. Во всех случаях наблюдалось повышение производительности в 1,5—3 раза.

Указанная технология была отработана на опытном заводе ГИПИ ЛКП и внедрена на Загорском ЛКЗ.

Следует отметить, что метод будет тогда эффективен, когда строго соблюдается технология (порядок компонентов и т. д.); установка должна быть компактной, без растянутых коммуникаций и зон застоя.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ермилов П. И. Диспергирование пигментов. М., «Химия», 1970. 299 с.
2. Кононова З. К. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1967, № 1, с. 14—18.
3. Ермилов П. И., Захарычев В. П. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1970, № 1, с. 16—18.

УДК 667.661.92

## Расчет сушильных установок с газовыми топочно-очистными устройствами

Э. В. СЕНЬКЕВИЧ

(СКБ-3 Минавтопрома СССР)

Современные сушильные камеры оборудуются устройствами для улавливания, обезвреживания и полезного использования органических летучих растворителей из технологических газовых выбросов. Одним из перспективных направлений является выполнение очистки газовых выбросов в схеме обогрева камеры. В топочном устройстве рекомендуется дожигать пары растворителей путем использования взамен подаваемого в топку чистого воздуха — газовых выбросов (отбросного воздуха) в качестве окислителя или разбавляющего воздуха [1, 2].

Подача в топку отбросного воздуха, насыщенного парами растворителей, влечет за собой изменение температурного режима в зоне горения. Сохранение или установление заданного температурного режима в зоне горения при замене окислителя (т. е. чистого воздуха на отбросный) является важнейшим элементом теплового расчета топочно-очистных устройств. Для упрощения такого расчета целесообразно ввести понятие расчетного коэффициента избытка воздуха  $\alpha_p$ , который показывает от-

ношение количества отбросного воздуха, идущего на сжигание технологического топлива и паров растворителя, к стехиометрическому объему чистого воздуха, потребного для сжигания топлива. В отличие от действительного коэффициента избытка воздуха  $\alpha_d$  (определяется при использовании для сжигания чистого воздуха)  $\alpha_p$  учитывает влияние на процесс горения горючих компонентов окислителя. Зависимость между этими коэффициентами удобно выразить через их отношение, введя понятие коэффициента сохранения температурного режима горения топлива  $\eta_{с.р.}$ :

$$\eta_{с.р.} = \frac{\alpha_p}{\alpha_d} = \frac{1}{1 - \alpha_d a \cdot V_{о.р.}} \quad (1)$$

где  $a$  — действительная концентрация паров растворителя в отбросном воздухе, г/м<sup>3</sup>;  $V_{о.р.}$  — стехиометрический объем воздуха, потребного для сжигания 1 кг растворителя, м<sup>3</sup>/кг [3, с. 50; 4].

На рис. 1 показана зависимость  $\eta_{с.р.}$  от концентрации паров растворителя в отбросном воздухе и



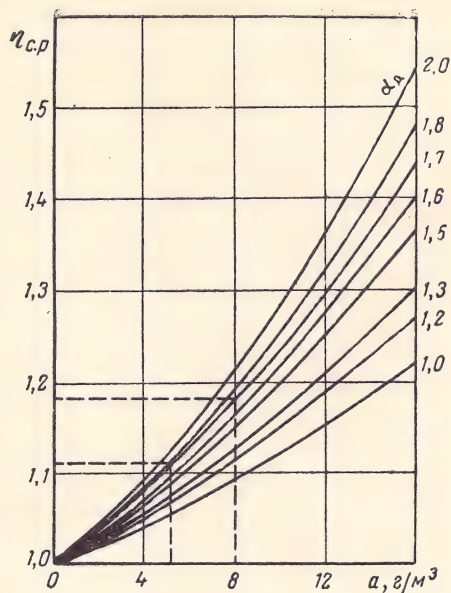


Рис. 1. Зависимость коэффициента сохранения температурного режима сжигания природного газа  $\eta_{с.р}$  от концентрации паров растворителя  $a$  в отбросном воздухе и действительного коэффициента избытка воздуха  $\alpha_d$ .

$\alpha_d$ . График можно использовать в расчетах конкретных сушильных камер.

Использование для сжигания топлива отбросного воздуха влечет за собой не только изменение температурного режима в зоне горения, но и теплового баланса сушильной установки в целом. Это объясняется поступлением в тепловой баланс химического ( $Q_{х.т}$ ) и физического ( $Q_{ф.т}$ ) тепла выбросов при уменьшении их количества ( $Q_v$ ):

$$Q_{ф.т} + Q_v = \frac{586V_v c (T_c - T_v)}{T_c} \quad (2)$$

где  $V_v$  — количество отбросного воздуха,  $m^3/ч$ ;  $c$  — теплоемкость отбросного воздуха,  $(кДж/м^3)град$ ;  $T_c$ ,  $T_v$  — температуры отбросного воздуха и воздуха в цехе соответственно,  $^{\circ}K$ .

Важным является нахождение расчетного количества топлива  $B_p$ , учитывающего поступление в тепловой баланс  $Q_{ф.т}$  и  $Q_v$ . Составим уравнение теплового баланса в виде:  $Q_n B = Q_n B_p + Q_{ф.т} + Q_v$ , где  $B$  — расход топлива на обогрев сушильной установки без использования отбросного воздуха,  $nm^3/ч$ ;  $Q_n$  — низшая теплотворная способность топлива,  $кДж/нм^3$ .

Из этого уравнения находим выражение для определения  $B_p$ :

$$B_p = B - \frac{586V_v c (T_c - T_v)}{Q_n T_c} \quad (3)$$

Особый интерес представляет для практики случай, когда количество газовых выбросов, соответствующее правилам техники безопасности, больше, чем необходимо для сжигания топлива  $V_r$ . В таком

случае можно очищать сжиганием лишь часть выбросов.

Вид уравнения для определения потребного количества окислителя зависит от состава воздуха. Приводим уравнения для выбросов, содержащих пары растворителя в воздухе ( $V_r$ ) либо в дымовых газах ( $V_{г.д}$ ):

$$V_r = \frac{\alpha_d V_0 B T_c}{293}; \quad V_{г.д} = \frac{(\alpha_d - 1) V_0 B T_c}{293} \quad (4)$$

где  $V_0$  — стехиометрический объем воздуха, потребного для сжигания единицы объема (массы) топлива,  $нм^3/нм^3 (нм^3/кг)$ .

Во втором выражении значением  $(\alpha_d - 1)$  учитывается необходимость подсоса первичного чистого воздуха в количестве не меньше стехиометрического.

Подставив значение  $V_r$  в формулу (3) и произведя преобразования, получим следующее выражение для нахождения коэффициента использования физического тепла отбросного воздуха  $\eta_{ф.т}$  (он представляет собой отношение  $\frac{B_p}{B}$ ):

$$\eta_{ф.т} = 1 - \frac{2\alpha_d V_0 c (T_c - T_v)}{Q_n} \quad (5)$$

Для облегчения практических расчетов, связанных с учетом физического тепла отбросного воздуха, построен график (рис. 2).

Вторым важным моментом теплового расчета топочно-очистных устройств является нахождение величины действительного расхода топлива  $B_d$ , учитывающего полезное использование химического тепла отбросного воздуха. Составим уравнение теплового баланса в виде:  $Q_n B_p = Q_n B_d + Q_{х.т}$ . Различие между правой и левой частями состоит в том, что левая составлена при условии использования для сжигания газа отбросного воздуха, не содержа-

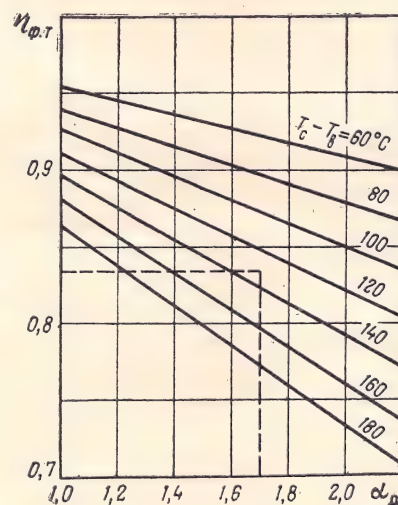


Рис. 2. Зависимость коэффициента использования физического тепла газовых выбросов  $\eta_{ф.т}$  от действительного коэффициента избытка воздуха  $\alpha_d$  в топочном устройстве и разности температур выбросов и воздуха в цехе.



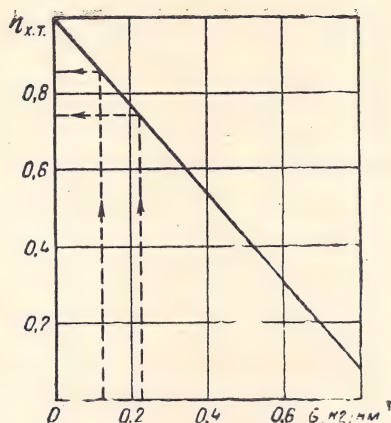


Рис. 3. Зависимость коэффициента использования химического тепла отбросного воздуха  $\eta_{х.т}$  от количества растворителя  $G$ , дожигаемого при сгорании  $1 \text{ м}^3$  природного газа.

щего горючих компонентов. Приводим зависимость для нахождения  $Q_{х.т}$ :

$$Q_{х.т} = Q_{н.р} G B_p \quad (6)$$

где  $Q_{н.р}$  — низшая теплотворная способность растворителя, кДж/кг;  $G$  — количество горючих компонентов в отбросном воздухе, идущем на сжигание  $1 \text{ м}^3$  газа, кг/м<sup>3</sup>;  $G = (\alpha_p V_0 T_c) : 293$ .

Подставив в уравнение теплового баланса значение  $Q_{х.т}$  и произведя преобразования, получим следующее выражение для нахождения коэффициента использования химического тепла выбросов  $\eta_{х.т}$  (представляет собой отношение  $\frac{B_d}{B_p}$ ):

$$\eta_{х.т} = 1 - \frac{Q_{н.р}}{Q_n} G \quad (7)$$

На рис. 3 представлены значения  $\eta_{х.т}$  при сжигании природного газа Дашавского месторождения и дожигания растворителей типа ксилола, сольвента, толуола.

При проектировании сушильного оборудования с дожиганием паров растворителя в топочном устройстве можно пользоваться также понятием эффективной теплотворной способности топлива  $Q_{н.эф}$ , которая показывает количество тепла, выделяемого при сжигании единицы объема или массы топлива, с учетом химического тепла, содержащегося в отбросном воздухе:

$$Q_{н.эф} = Q_n + \frac{\alpha_p V_0 T_c Q_{н.р}}{293} \quad (8)$$

где  $Q_{н.эф}$  — переменная величина, зависящая от концентрации горючих компонентов в отбросном воздухе, его температуры, коэффициента избытка воздуха. Однако в стационарном режиме  $Q_{н.эф}$  — величина постоянная и ею можно пользоваться в тепловых расчетах, как и понятием  $Q_n$ .

На рис. 4 приведена номограмма для практического определения  $Q_{н.эф}$ .

Особенности расчетов определяются соотношением между количествами отбросного воздуха и воздуха, потребного для сжигания технологического топлива. При условии  $V_b < V_r$  соотношение между действительной и допустимой концентрацией рас-

творителя в воздухе  $a_d$  определяется неравенством  $a < a_d$ , при условии  $V_b \geq V_r$  имеет место равенство  $a = a_d$ .

**Пример.** Необходимо произвести модернизацию действующей сушильной камеры с целью использования для сжигания природного газа воздуха, содержащего пары сольвента; при этом температурный режим в топочном устройстве нужно сохранить без изменений. Техническая характеристика установки:  $B = 60 \text{ м}^3/\text{ч}$  (природный газ Дашавского месторождения);  $a_d = 1,7$ ;  $T_c = 423 \text{ К}$ ;  $T_b = 293 \text{ К}$ ; по первому варианту  $G_p = 6 \text{ кг/ч}$ , по второму —  $18 \text{ кг/ч}$ ;  $a_d = 8 \text{ г/м}^3$ .

Требуется установить возможность очистки отбросного воздуха в существующем топочном устройстве и определить  $a$ ,  $\alpha_p$ ,  $B_p$  и действительный расход топлива.

1 вариант решения. Находим по рис. 2 значение  $\eta_{ф.т}$  (показано стрелками) и  $B_p$ :

$$\eta_{ф.т} = 0,835; \quad B_p = \eta_{ф.т} B = 0,835 \cdot 60 = 50 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Определяем количество воздуха, потребного для сжигания расчетного количества топлива, а также удаляемого из камеры по правилам техники безопасности:

$$V_r = 1,7 \cdot 9,46 \cdot 50 \frac{423}{293} = 1160 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$V_b \frac{G_p}{a_d} = \frac{6000}{8} = 750 \text{ м}^3/\text{ч}; \quad V_r > V_b$$

Для данного случая очистка выбросов возможна в объеме отбросного воздуха —  $1160 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Значение действительной концентрации паров растворителя в камере при этом уменьшится:

$$a = \frac{G_p}{V_r} = \frac{6000}{1160} = 5,2 \text{ г/м}^3$$

По рис. 1 определяем значение  $\eta_{с.р}$  и вычисляем значение  $\alpha_p$ :

$$\eta_{с.р} = 1,11; \quad \alpha_{с.р} = \eta_{с.р} \alpha_d = 1,11 \cdot 1,7 \approx 1,9$$

Находим количество растворителя, дожигаемого при сгорании  $1 \text{ м}^3$  природного газа, а затем из рис. 3 величину  $\eta_{х.т}$ :

$$G = \frac{G_p}{B_p} = \frac{6000}{50} = 0,12 \text{ кг/м}^3; \quad \eta_{х.т} = 0,86$$

Действительный расход природного газа на обогрев сушильной установки с очисткой выбросов в топочно-очистном устройстве составит:

$$B_d = \eta_{х.т} B_p = 0,86 \cdot 50 = 43 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Экономия топлива за счет использования отбросного воздуха в качестве окислителя для сжигания газа определяем по

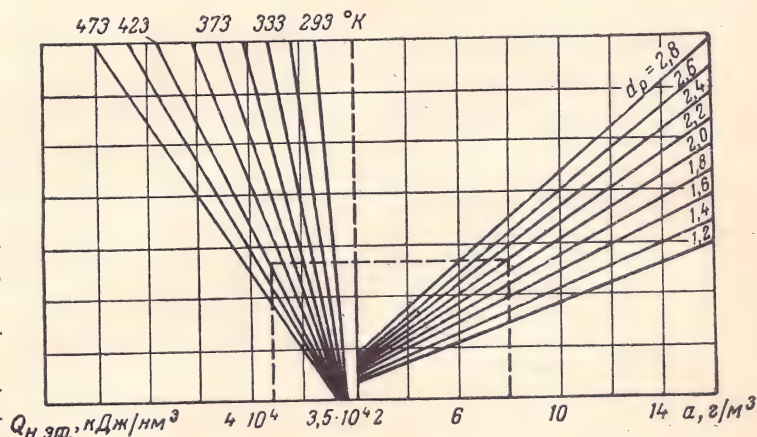


Рис. 4. Номограмма для определения величины эффективной теплотворной способности топлива.



формуле

$$\mathcal{E} = \frac{B - B_d}{B} 100 = \frac{60 - 43}{60} 100 = 28,3\%$$

II вариант решения. Аналогично решению по варианту I находим и сравниваем значения  $V_r$  и  $V_b$ :

$$V_b = \frac{18\,000}{8} = 2250 \text{ м}^3/\text{ч}; \quad V_r = 1160 \text{ м}^3/\text{ч}; \quad V_b > V_r$$

В данном случае использование всего объема отбросного воздуха для сжигания расчетного количества природного газа невозможно, так как концентрация паров растворителя в камере при этом превысит допустимую величину.

Дальнейший расчет следует проводить, исходя из того, что  $a = a_d = 8 \text{ г/м}^3$ :

$$\eta_{c.p} = 1,18; \quad \alpha_p = 1,18 \cdot 1,7 \approx 2,7$$

Определяем действительное количество отбросного воздуха, потребного для сжигания природного газа и паров растворителя при условии сохранения температурного режима:

$$V'_b = \eta_{c.p} V_b = 1,18 \cdot 1160 = 1370 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Максимально возможное количество сжигаемого растворителя составит:

$$G'_p = a_d V'_b = 8 \cdot 1370 = 10,9 \text{ кг/ч}$$

Находим количество растворителя, сжигаемого при сгорании 1  $\text{м}^3$  природного газа:

$$G = \frac{G'_p}{B_p} = \frac{10,9}{50} = 0,218 \text{ кг/м}^3$$

Вычисляем действительный расход природного газа, предварительно определив по рис. 3  $\eta_{x.t}$ :

$$\eta_{x.t} = 0,74; \quad B_d = 0,74 \cdot 50 = 37 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Избыточное количество растворителя ( $G_{и.р} = G_p - G'_p = 18 - 10,9 = 7,1 \text{ кг/ч}$ ) возможно также сжечь в данном топочно-

но-очистном устройстве при условии подачи дополнительного количества топлива. (Однако полученное при этом избыточное количество тепла в тепловом балансе данной сушильной камеры не может быть использовано).

Находим количество природного газа  $B'$ , необходимого для дожигания избыточного количества растворителя в температурном режиме работы топочно-очистного устройства:

$$B' = \frac{G_{и.р}}{G} \eta_{x.t} = \frac{7,1}{0,218} \cdot 0,74 = 24 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Общий расход природного газа при условии очистки всего количества выбросов составит:

$$B_t = B_d + B' = 37 + 24 = 61 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Перерасход природного газа определяем из выражения

$$P = \frac{B_t - B}{B} 100 = \frac{61 - 60}{60} 100 = 1,7\%$$

На Минском автозаводе внедрено несколько сушильных камер с очисткой выбросов в технологической схеме обогрева, расчет которых велся по изложенной выше методике. Результаты промышленных испытаний этих камер показали удовлетворительную сходимость расчетных положений с действительными показателями.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сенькевич Э. В. Авт. свид. 274715. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1970, № 21, с. 185.
2. Сенькевич Э. В. и др. Авт. свид. 315886. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1971, № 29, с. 111.
3. Правила и нормы техники безопасности, пожарной безопасности и промышленной санитарии окрасочных цехов. М., Профиздат, 1970. 116 с.
4. Сенькевич Э. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 1, с. 62—65.

УДК 667.661.2

## Технические решения линий окраски металлоконструкций

Н. К. ЧЕПЕНКО, Т. Е. ШИМКЕВИЧ

(«Гипролакокраскопкрытие»)

**З**ащита металлоконструкций лакокрасочными покрытиями может осуществляться разными способами:

I. Металлоконструкции очищают, грунтуют и окрашивают непосредственно на монтажной площадке; после монтажа наносят покрывной декоративный слой краски.

II. Металлоконструкции очищают, грунтуют и окрашивают одним слоем краски на заводах металлоконструкций; на монтажной площадке после монтажа подкрашивают поврежденные места и наносят покрывной слой.

III. Металлопрокат очищают и грунтуют на металлургических заводах; на заводах металлоконструкций окрасочные операции не предусмотрены — окраска производится на монтажной площадке.

IV. Металлопрокат очищают и грунтуют на металлургических заводах; на заводах металлоконструкций окрашивают изготовленные из загрунтованного металлопроката конструкции; на монтажной площадке при необходимости подкрашивают поврежденные места.

В СССР окрашенный или загрунтованный металлопрокат металлургическими заводами не выпускается, в связи с чем очистка и грунтовка конструкций выполняется на заводах металлоконструкций. Однако ввиду очевидной экономичности IV способа защиты наша промышленность должна ориентироваться на его широкое применение. Действительно, в этом случае 75% всех работ будет выполняться в заводских условиях, в том числе 50% на металлургических заводах. При этом зна-



чительно повышается качество окрашенной поверхности и улучшаются условия труда. Основная масса металлоконструкций — сварные стальные, поэтому грунтование листового и профильного проката, идущего на их изготовление, должно производиться токопроводящим грунтом.

Техническими решениями линий окраски, разработанными нашим институтом, предусматривается поступление металлоконструкций в окрасочное отделение заводов металлоконструкций в загрунтованном виде, с очищенными сварными швами и околшовной зоной. Производительность линий колеблется от 40 до 80 тыс. т/год (1—2 млн. м<sup>2</sup>/год окрашиваемой поверхности). В основу технологических решений линий положен принцип групповой обработки технологически и конструктивно подобных изделий. Для каждой группы выбран наиболее рациональный метод окраски и организации работ. Окраска производится на поточных линиях с максимально возможной механизацией и автоматизацией технологических операций, включающих подготовку поверхности металлоконструкций к окраске, грунтовку сварных швов и окраску эмалями в один или два слоя.

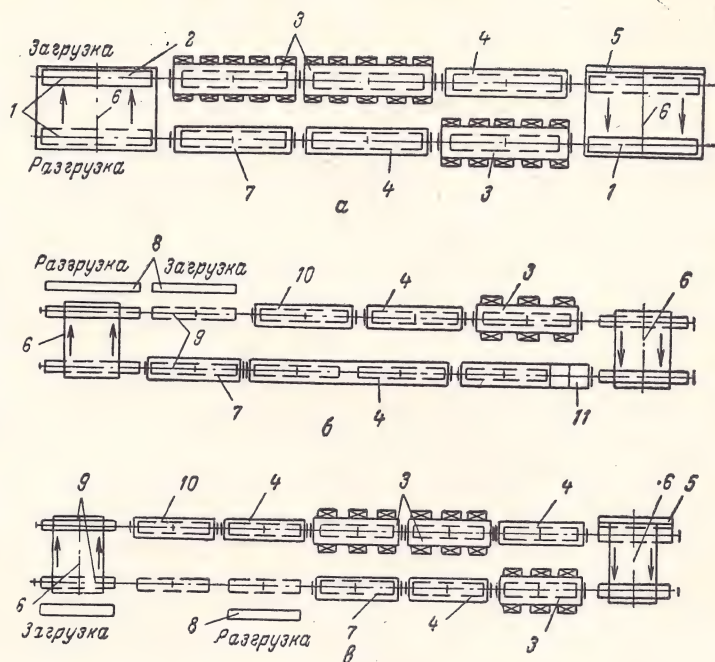
В качестве лакокрасочных материалов предусмотрены новые быстро сохнущие грунты и эмали, разработанные ГИПИ ЛКП—ЭФ-0121, ЭП-0122, УРФ-1128 и ПФ-1127 и пентафталевые эмали ПФ-133 и ПФ-115.

Основными методами нанесения материалов в линиях приняты пневматическое распыление и струйный облив. В ряде случаев возможно применение безвоздушного или пневмоэлектростатического распыления. Метод пневматического распыления выбран потому, что он является универсальным и позволяет получить покрытие высокого класса. Высокотехнологичный метод окраски обливом применим для металлоконструкций не очень сложной конфигурации, не имеющих карманов и значительных углублений. Недостаток его заключается в невозможности получения высокодекоративных покрытий и неприменимости для нанесения быстро сохнущих материалов.

Ниже кратко описаны поточные линии, которыми можно оснастить заводы металлоконструкций; выбор той или иной линии диктуется программой и номенклатурой окрашиваемых изделий.

**Линии окраски распылением** предназначены для конструкций практически любой степени сложности, с максимальными габаритами 18×2,8×3,2 м и массой до 20 т. Металлоконструкции комплектуются на технологической тележке, на которой проходят все окрасочные операции. Тележка перемещается напольным конвейером периодического действия. Пропускная способность — 3800 или 7500 комплектов/год в зависимости от вида применяемого лакокрасочного материала. На таких линиях рекомендуется окрашивать крупногабаритные объемные и сплошные металлоконструкции, имеющие большие массы и окрашиваемую поверхность.

Метод окраски — пневматическое или безвоздушное распыление — выбирается в зависимости от годовой программы завода, номенклатуры изделий и их конфигурации. При наличии в годовой программе завода большого количества металлокон-



Компоновочные схемы линий окраски распылением (а), обливом (б) и пневмоэлектрораспылением (в):

1 — напольный конвейер периодического действия; 2 — технологическая тележка; 3 — камера для окраски распылением с нижним отсосом и верхним притоком воздуха; 4 — камера сушильная конвекционная; 5 — устройство для отсоса воздуха; 6 — перегрузочное устройство; 7 — камера охлаждения; 8 — выкатная тележка; 9 — конвейер подвесной толкающий периодического действия; 10 — агрегат подготовки поверхности; 11 — установка для окраски обливом с выдержкой в парах растворителя.

рукций простой конфигурации со сплошной большой поверхностью окраски целесообразно, наряду с пневмораспылением, применять безвоздушное распыление. Метод пневмоэлектростатического распыления при окраске металлоконструкций имеет ограниченную область применения: автоматически его невозможно осуществить ввиду того, что трудно обеспечить постоянное расстояние (200 мм) от окрашиваемой поверхности до распылителя, ручной процесс возможен, но мало производителен. В связи с этим метод пневмоэлектрораспыления может быть рекомендован только при наличии самостоятельной линии окраски для металлоконструкций несложной конфигурации с небольшой окрашиваемой поверхностью (подобные линии описаны ниже).

Все операции технологического процесса выполняются одновременно в течение установленного темпа (30 или 60 мин) в камерах проходного типа с дверьми, располагаемых в порядке последовательности выполнения операций. Камеры представляют собой распылительные кабины с нижним отсосом и верхним притоком воздуха. Сушка эмали осуществляется в сушильной камере конвекционного типа.

Возможно нанесение одного или двух слоев эмали. Компоновочная схема линии окраски распылением двумя слоями эмали показана на рисунке (а).

На линиях окраски струйным обливом с последующей выдержкой в парах растворителя могут отделяться конструкции, имеющие простую или средней сложности конфигурацию, габариты до



18×0,6×2 м и массу до 3 т. Изделия комплектуются на специальные приспособления, обеспечивающие стекание излишков краски после облива, и перемещаются на толкающем конвейере периодического действия. Пропускная способность — 7500 комплектов/год. На линиях облива рекомендуется окрашивать решетчатые и плоские металлоконструкции. Форма изделия должна обеспечивать полное стекание избытка нанесенной краски. Практика применения этого метода показала, что расход растворителя выше, чем при пневмораспылении. Обычно установки струйного облива (УСО) — проходного типа с постоянно открытыми транспортными проемами, оборудованными вытяжными завесами. Для окраски металлоконструкций нами предлагаются установки с дверьми, что значительно сократит непроизводительные потери растворителя. Все операции технологического процесса, за исключением окраски, выполняются одновременно в соответствии с установленным темпом (30 мин) в камерах проходного типа с дверьми, располагаемых в порядке последовательности выполнения операций. Подготовка поверхности перед окраской производится в агрегате струйной подготовки, подгрунтовка сварных швов — в распылительной камере с нижним отсосом и верхним притоком воздуха, окраска обливом — во время передвижения изделия с позиции на позицию в УСО, сушка от влаги и после окраски — в конвекционных сушильных камерах. Техническими решениями предусматривается нанесение одного утолщенного

слоя эмали. Схема линии показана на рисунке (б).  
**Линии окраски пневмоэлектрораспылением** предназначены для конструкций средней сложности габаритами до 18×0,6×3,2 м и массой до 3 т. Металлоконструкции комплектуются на специальные приспособления и перемещаются на подвесном толкающем конвейере периодического действия. Пропускная способность 7500 комплектов/год. На линиях рекомендуется окрашивать сплошные листовые и плоские решетчатые металлоконструкции. Все операции технологического процесса выполняются одновременно в течение установленного темпа (30 мин) в камерах проходного типа с дверьми. Оборудование для подготовки поверхности и сушки аналогично такому же оборудованию в линии струйного облива, а камеры для окраски — распылительным камерам линий окраски распылением. Предусматривается нанесение двух слоев эмали (см. рисунок, в).

При разработке технических решений линий окраски металлоконструкций максимально использовались типовые схемы и комплекты технологического оборудования с целью ликвидации дублирования при проектировании, сокращения затрат, а также повышения качества и уровня проектов. Описанные выше технические решения линий позволяют проектным и промышленным предприятиям обеспечить правильный выбор технологического оборудования и средств механизации, рассчитать производственные площади при организации окраски металлоконструкций.

## Обмен опытом

УДК 625.2:620.197.6

### Окраска вагонов электропоездов на Московском локомотиворемонтном заводе

А. М. ЛУКОВСКИЙ, В. Н. ШУВАЛОВ

(«Гипролакокраспокрытие»)

**П**о проекту «Гипролакокраспокрытие» и при его технической помощи на Московском локомотиворемонтном заводе построены и пущены в промышленную эксплуатацию две аналогичные автоматизированные линии электроокраски вагонов электропоездов с последующей терморадикационной сушкой покрытия. До пуска в эксплуатацию этих линий наружная поверхность вагонов, поступающих после ремонта, окрашивалась вручную кистями и

валиками. Ручной метод окраски очень трудоемок, санитарно-гигиенические условия труда при наличии лишь общецеховой вытяжной вентиляции неудовлетворительны, процесс пожароопасен вследствие одновременной окраски нескольких вагонов в разных местах цеха, качество окраски нестабильно из-за неравномерности толщины наносимого кистями покрытия. Ввиду длительности естественной сушки окрашенных вагонов (24 ч и более) требова-



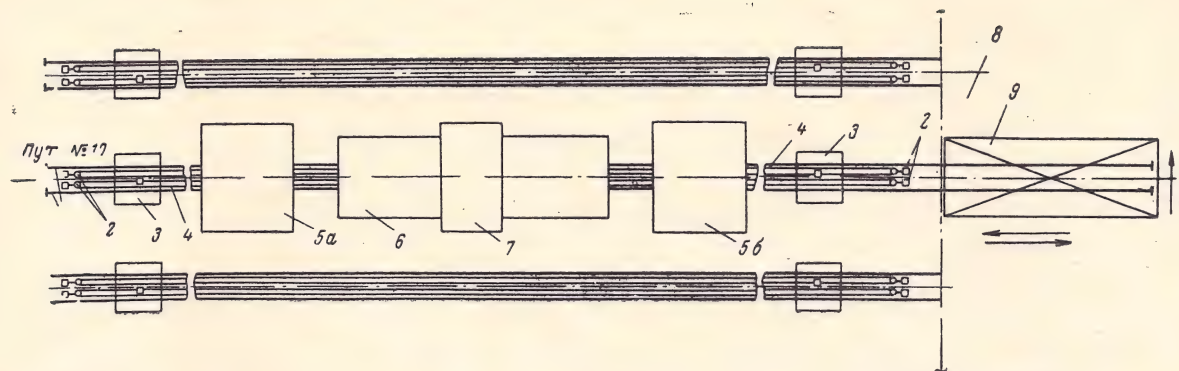


Рис. 1. Схема автоматизированной линии электроокраски вагонов электропоездов:

1 — рельсовый путь; 2 — натяжное устройство канатной откатки; 3 — приводная станция канатной откатки; 4 — канатная откатка; 5а, б — установка электроокраски; 6 — сушильная камера; 7 — опорная металлоконструкция; 8 — трансбордерная яма; 9 — трансбордерная тележка.

лись большие производственные площади, что сдерживало дальнейший рост производительности.

На каждой окрасочной линии (рис. 1) выполняются операции окраски, сушки и транспортировки вагонов электропоездов.

Стационарная установка электроокраски 5 (габариты 7400×6021×6100 мм) с ручной подкраской труднодоступных мест представляет собой соединенные вместе камеру электроокраски и камеру ручной окраски. Установка имеет общий каркас portalного типа, обшитый листовой сталью. Над крышей портала расположена опорная металлоконструкция 7, на которой установлены два вентилятора Ц4-70 № 10 с электродвигателями КО-21-4, дозирующие устройства типа ДКХ-2 для подачи к распылителям серой краски\*, высоковольтно-выпрямительное устройство В-140-5-2, автоматический разрядник и механизмы гидropодъема верхних распылителей.

В камере электроокраски (рис. 2) с каждой стороны вагона расположены механизмы вертикального качания распылителей. На них смонтированы в шахматном порядке (с шагом 600 мм) по три чашечных распылителя. К потолку камеры прикреплен механизм горизонтального качания пяти распылителей. Окраска свесов крыши производится неподвижными распылителями, установленными по обе стороны вагона. Дозаторы для зеленой краски расположены с торцов камеры на высоте 1800 мм от пола, а баки с краской на высоте 2000 мм. Для удобства обслуживания дозаторов и регулирования подачи материала их вариаторы размещены вне камеры.

В зоне ручной окраски расположены форсуночные гидрофильтры с вытяжной вентиляцией. Лакрасочный материал и растворители для промывки краскодозирующих и распыляющих устройств подаются в дозирующие баки насосами из промежуточных баков. Последние расположены на полу камеры. Разграничение участков, окрашиваемых зеленой и серой эмалью, предусматривалось посредством щита с фторопластовыми вставками и поролоновыми накопителями краски. Установка оборудована сигнализирующими и блокирующими

устройствами, обеспечивающими безопасность процесса.

Торцы вагонов при помощи откидных подъемных площадок, расположенных в зоне ручной подкраски, окрашиваются установкой безвоздушного распыления типа УБРХ-1 (сконструированной и изготовленной заводом).

В камере электротерморadiационной суши (габариты 26650×5000×6000 мм) генераторами инфракрасного излучения служат 690 шт. трубчатых электронагревателей типа ЭТ-120 с алюминиевыми параболическими отражателями (общей установленной мощностью 441 кВт). Нагреватели собраны в панели на откидывающихся щитах.

Камера оборудована двумя вытяжными вентиляторами, которые производят забор воздуха на входе и выходе. Кроме того, для равномерного прогрева вагона применяется рециркуляция воздуха, осущес-

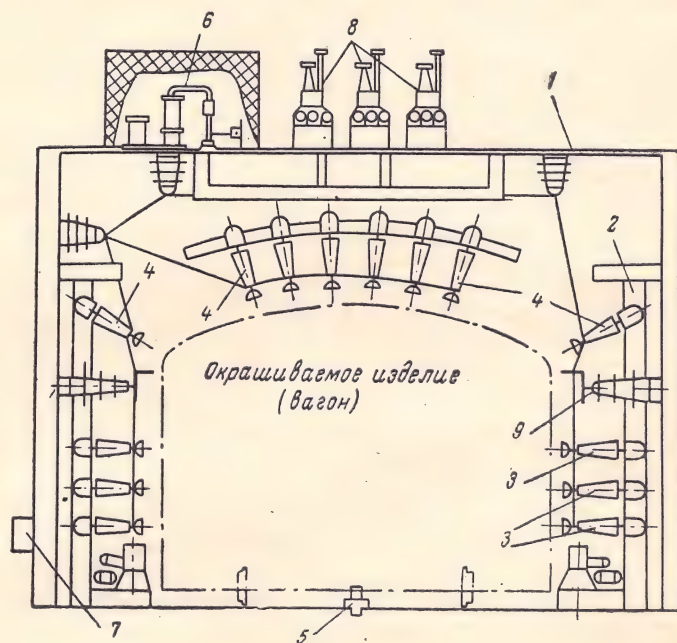


Рис. 2. Схема стационарной установки электроокраски:

1 — камера электроокраски; 2 — механизм качания распылителей; 3, 4 — электрораспылители, подающие зеленую и серую эмали соответственно; 5 — тяга канатной откатки; 6 — источник тока высокого напряжения; 7 — пульт управления; 8 — краскодозирующие насосы; 9 — устройство для многоцветной окраски в электрополе.

\* Вагон должен окрашиваться в два цвета: крыша и свесы крыши в серый цвет, кузов — в зеленый.



ставляемая вентилятором Ц9-57 № 8. Забор воздуха для рециркуляции производится с шести равноудаленных точек в камере, а перфорированный нагнетающий короб расположен по ее продольной оси. Камера имеет три двухстворчатые двери с электронагревателями для сушки торцов вагонов (средние двери — для укороченных вагонов). Все вентиляторы камеры и гидропривод дверей расположены на опорной металлоконструкции над крышей камеры. Для регулирования и контроля температуры нагревателей применяются поверхностные хромель-копелевые термодпары.

Перемещение вагонов с одной технологической операции на другую производится канатной откаткой; ее тяговым органом служит стальной канат. Канатная откатка имеет две скорости: рабочую 3 м/мин и транспортную 15 м/мин.

В процессе производства монтажных и наладочных работ в конструкцию окрасочно-сушильного оборудования были внесены некоторые изменения, направленные на повышение надежности и безопасности работы. Первоначально происходивший быстрый (в течение 1 мес) износ каната откатки удалось устранить путем расстановки направляющих блоков под углом  $6^\circ$  к продольной оси линии. На наматывающий барабан были привернуты ребра, исключающие проскальзывание каната. Управление канатными откатками, первоначально производившееся лишь со стороны первой камеры электроокраски, дополнено постом управления и со стороны второй камеры.

Стационарные электрораспылители типа ЭР-1М переделаны: электродвигатели и чаши размещены соосно для возможности их установки в механизмах качания. Резиновые шланги для подачи краски в баки и к распылителям, имевшие большие паразитные утечки тока высокого напряжения, заменены полиэтиленовыми. Разводка тока высокого напряжения на камерах осуществляется кабелем КВР-110, так как высоковольтные шины с изоляторами занимают много места и требуют больших (800—1000 мм) зазоров между шинами и заземленными конструкциями камеры. Ввиду наличия на крыше вагона пантографа токосъемника, воздухопроводов и изоляторов наблюдались частые пробой тока, поэтому пришлось отказаться от окраски крыши вагона в электрополе; она окрашивается вручную установкой УБРХ-1.

Разделительный щит с фторопластовыми вставками и поролоновыми накопителями оказался неработоспособным. Для решения задачи разделения границ участков, окрашиваемых в разные цвета, было использовано свойство отталкивания одноименно заряженных частиц (рис. 3). На этом свойстве основана конструкция известного разделительного щитка, предложенного работниками Харьковского вагоноремонтного завода. Щиток установлен на раме, где смонтированы и совершают возвратно-поступательное движение электростатические распылители. Однако вся конструкция в процессе работы сотрясается, вследствие чего линия раздела получается размытой. Кроме того, щиток выполнен в виде прутковой рамки с натянутой на нее металлической сеткой. Стеkanie электрических зарядов с прутка круглого сечения затруднено, образуется

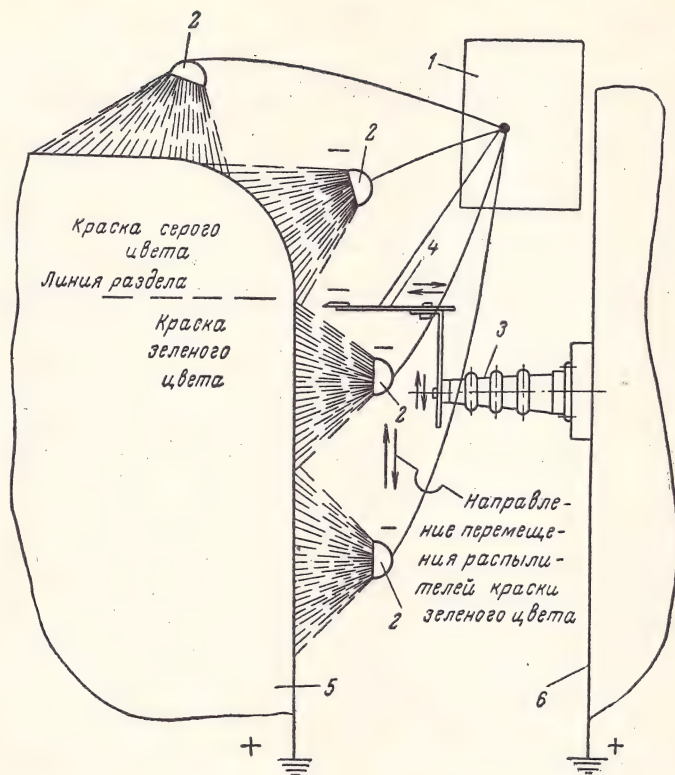


Рис. 3. Схема устройства для многоцветной электроокраски вагонов:

1 — источник тока высокого напряжения; 2 — чашечный электрораспылитель; 3 — высоковольтный изолятор; 4 — устройство для многоцветной электроокраски; 5 — окрашиваемый вагон; 6 — стенка камеры.

электростатическое поле с широкими закругленными краями, не обеспечивающее точное и тонкое разделение красок разных цветов.

С целью устранения приведенных выше недостатков, устройство ХВРЗ было усовершенствовано и упрощено. Оно представляет собой металлическую пластину с острозаточенной кромкой, установленную на изоляторах на стенке камеры. На пластину подается такой же по знаку и величине потенциал, что и на краску. С помощью устройства устанавливается точная тонкоочерченная стабильная граница раздела разноцветных покрытий.

В сушильную камеру добавлено 40 нагревателей общей мощностью 28 кВт, облучающих низ вагона (без них краска не высыхала).

Организацией работ предусматривается проведение окраски одновременно двух вагонов, но со сдвинутым циклом. Подготовка поверхности (зачистка старой краски, обезжиривание, частичные грунтовки, шпатлевка, шлифовка) производится заранее на других путях. Процесс окраски и сушки вагонов заключается в следующем.

1. Два вагона подвозятся трансбордерной тележкой к пути № 10; с помощью канатной откатки оба загоняются на этот путь, причем первый вагон — через сушильную камеру к первой установке окраски (рис. 1, поз. 5 а), второй вагон — ко второй (рис. 1, поз. 5 б).

2. На первом вагоне окна закрывают щитами, после чего наружная поверхность окрашивается.



3. Окрашенный вагон вводится в сушильную камеру.

4. Во время сушки первого вагона окна второго закрывают щитами.

5. Из сушильной камеры первый вагон направляется в установку окраски 5а, где охлаждается.

6. Второй вагон окрашивается в установке 5б и направляется в сушильную камеру.

7. На первом вагоне выправляют дефектные места.

8. Второй вагон выходит из сушильной камеры и поступает в установку 5б для охлаждения.

9. Первый вагон в установке 5а окрашивается вторым слоем и вводится в сушильную камеру.

10. На втором вагоне выправляют дефектные места.

11. Первый вагон выходит из сушильной камеры и охлаждается.

12. На второй вагон наносят второй слой краски в установке 5б и его вводят в сушильную камеру.

13. Проверяют качество окраски первого вагона, выправляют дефекты и снимают щиты с окон.

14. Второй вагон выходит из сушильной камеры и, охлаждаясь, идет через установку 5а к первому вагону.

15. Проверяют качество окраски второго вагона, выправляют дефекты и снимают щиты с окон.

16. Оба вагона при помощи трансбордерной тележки уходят на другие пути для окончательной отделки и сдачи.

#### Технологические режимы окраски

|                                  |   |
|----------------------------------|---|
| Лакокрасочный материал . . . . . | Пентафталева эмаль<br>ПФ-115 (60%) и лак<br>№ 170 (40%) |
| Растворитель . . . . .           | Уайт-спирит (95%)<br>и бутанол (5%)                     |

Рабочая вязкость материала по ВЗ-4  
при 18—20 °С, с . . . . .

30

Напряжение на распылителях, кВ . . . . .

85—90

Сила тока, мкА . . . . .

200

Чашечный распылитель

диаметр, мм . . . . .

150

число оборотов, об/мин . . . . .

1500

Расстояние, мм, между распылителями

700

Расстояние, мм, между распылителем  
и поверхностью вагона . . . . .

250

Число ходов механизма горизонтального  
качания распылителей, ход/мин . . . . .

19

Величина хода, мм . . . . .

450

Подача краски на распылитель, г/мин

68

Время окраски вагона одним слоем,  
мин . . . . .

7,5

Расход краски на 2 слоя\*, г/м<sup>2</sup> . . . . .

90

Время сушки одного слоя при темпе-  
ратуре воздуха в камере 80 °С, мин

30

Температура нагревательных элементов,  
°С . . . . .

300

Количество рециркулируемого воздуха  
в сушильной камере, м<sup>3</sup>/ч . . . . .

14700

\* Окраска производится по частично неудаленной старой краске, имеющей хорошую адгезию к поверхности.

Окрасочные линии обеспечивают выполнение заданной программы; в них предусмотрена возможность дальнейшего роста объема окрасочных работ. Пуск в эксплуатацию этих линий, на каждой из которых занято 2 оператора (электрики), позволил высвободить 18 маляров и перевести их на участок подготовки поверхности вагонов к окраске; улучшилось качество отделки вагонов; санитарно-гигиенические условия труда и пожаробезопасность в цехе стали отвечать действующим нормам и правилам; снизились расходы эмали, лака и растворителей.

УДК 661.882.2.033

## Об использовании пара в процессе сульфатизации титансодержащего сырья

А. М. БОБРОВА, В. А. ГРИГОРОВИЧ, В. К. БРОННИКОВ, Л. П. МОТЧЕНКО

(Челябинский филиал ГИПИ ЛКП, Челябинский лакокрасочный завод,  
Сумский химкомбинат)

Доля лейкоксенизированных ильменитовых концентратов ( $\text{TiO}_2$  54—62%) в общем балансе сырья для производства двуокиси титана сернокислотным способом в последние годы значительно возросла [1, 2]. По сравнению с концентратами коренного происхождения ( $\text{TiO}_2$  44—45%) эффективное взаимодействие высокотитанистых материалов с серной кислотой достигается при соблюдении в момент «после толчка реакции» более жестких параметров сульфатизации [3, 4]. В заводских условиях этого можно достичь различными техническими приемами: нагреванием исходной серной кислоты, повышением ее концентрации, нагреванием ильменита, применением олеума и т. д. [5]. Извест-

ны рекомендации по использованию пара в процессе сернокислотного разложения ильменитовых концентратов в производстве двуокиси титана [1, 6, 9].

Нами рассмотрены практические результаты применения подогрева острым паром в реакторах разложения различной конструкции.

Известным недостатком парового барботажа являются пульсации (сопровождаемые резкими звуковыми щелчками), которые вызываются скачкообразным изменением объема пара при его конденсации — «скачком конденсации» (кавитацией) и часто приводят к разрушению трубопроводов и опорных систем [7, 8]. Исследование парового барботажа применительно к условиям атомных элект-



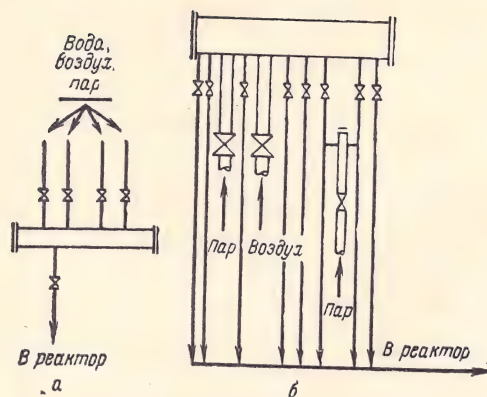


Рис. 1. Схема реактора разложения ЧЛЗ (1 — узел ввода теплоносителя):

1 — диабазовая плитка; 2 — кислотоупорный кирпич; 3 — свинцовая решетка; 4 — оцинкованная поверхность.

трянаний показало, что при критической скорости истечения пара\* паровая струя в барботере дробится на очень мелкие пузырьки. При этом барботаж идет устойчиво при любой температуре среды в барботере, а конденсация пара происходит без заметной вибрации трубопроводов.

Дробления паровой струи и достижения критической скорости истечения пара добиваются путем изменения конструкции сопла [8], однако установка сопел любой конструкции в реакторах разложения не представляется возможной в связи с жесткими коррозионными условиями среды, а также из-за специфических пластичных свойств реакционной смеси, способной забить даже канал открытого трубопровода цементобразной массой получающейся в результате реакции плава.

Исследования парового подогрева кислотно-ильменитовой пульпы проводились в реакторе опытного цеха Челябинского лакокрасочного завода (ЧЛЗ), объемом  $\sim 5 \text{ м}^3$  (рис. 1). Введение «чистого» пара сопровождалось пульсационными явлениями, в результате чего нарушалась свинцовая защита корпуса реактора в месте фланцевого соединения. Пульсационные явления были устранены при подаче в коллектор одновременно с паром сжатого воздуха.

Экспериментально были установлены параметры, обеспечивающие бесшумный и быстрый подогрев кислотно-ильменитовой пульпы: давление воздуха 2,6—2,7 ат; расход воздуха до начала подачи пара 120  $\text{м}^3/\text{ч}$ ; давление пара 2,2—5,5 ат; расход пара 750  $\text{кг}/\text{ч}$ . Подогрев производили до 60—120 °С в зависимости от качества концентрата. Время подачи паровоздушной смеси 3—10 мин. Расход воздуха во время парового подогрева 0—70  $\text{м}^3/\text{ч}$ . В большинстве случаев расход сжатого воздуха отсутствовал, однако пульсаций при этом обнаружено не было, вероятно, вследствие дробления пара в коллекторе при контактировании с воздухом или возрастания скорости парового потока в результате воздушного подпора.

В опытном цехе ЧЛЗ ежегодно выполняется

около 150 операций разложения с паровым подогревом реакционной массы. За 4 года работы трижды возобновлялось гомогенное свинцовое покрытие нижнего малого конуса в месте входа паровоздушного потока (рис. 1, 1).

Способ паровоздушного барботажа был испытан в реакторе одного из действующих цехов двуокиси титана ЧЛЗ объемом 41  $\text{м}^3$ . Загрузка компонентов, по сравнению с опытным цехом, увеличилась более чем в 8 раз. При подогреве выдерживались следующие параметры: давление воздуха 2,5 ат; расход воздуха до начала подачи пара 900—1000  $\text{м}^3/\text{ч}$ ; во время смешения с паром 0—500  $\text{м}^3/\text{ч}$ ; давление пара 3,5—5 ат; расход 1000—1200  $\text{кг}/\text{ч}$ . Время подогрева 8—22 мин. Проведено 23 реакции, явлений кавитации не было замечено.

В промышленной практике ЧЛЗ разогрев кислотно-ильменитовой смеси осуществляется путем смешения пульпы с водой или гидролизной кислотой без применения пара. Реактор испытывает вибрацию только во время прохождения основной реакции. Ремонт свинцовой защиты малого конуса производится 2—3 раза в год. Ежегодно в реакторе проводится около 400 реакций.

На Сумском химкомбинате (СХК) и Крымском заводе двуокиси титана (КЗДТ) конструкции коллекторов (рис. 2) и реакторов разложения отличны от конструкций ЧЛЗ (рис. 3). Как правило, подогрев реакционной массы сопровождается пульсациями в области штуцеров барботеров и керамических вставок. Положение усугубляется отсутствием стабильных условий паровоздушного барботажа на этих заводах (в связи с колебаниями параметров пара и сжатого воздуха): на КЗДТ давление воздуха колеблется в пределах 2,5—6,0 ат; давление пара 2,5—3 ат; на СХК в цехах № 1 и 2 давление воздуха 2,5—2,7 ат и 3—4 ат, давление пара 4—5 ат и 3,5—3,9 ат соответственно.

Несмотря на это, при определенных условиях удавалось полностью избежать пульсаций. Подогрев реакционной массы до 70—110 °С и даже реакция проходили спокойно, без вибраций трубопроводов и реактора (см. таблицу). Однако стабилизацией параметров пара и воздуха добиться постоянно беспульсационного барботажа не удалось.

Полученные данные показывают, что на СХК и КЗДТ имеется принципиальная возможность организации бесшумного паровоздушного подогрева. Как видно из приведенных данных, возникновение пульсационных явлений связано не с технологией парового подогрева, а с конструктивными особенностями аппаратуры.

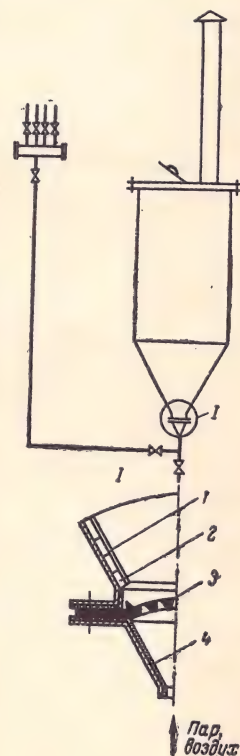


Рис. 2. Схемы подводящих коллекторов в цехах ЧЛЗ (а), СХК и КЗДТ (б).

\* Критическая скорость истечения равна скорости звука в паре [6].



| Номер опыта | Давление воздуха, ат | Расход воздуха, м³/ч | Давление пара, ат | Расход пара, кг/ч | Температура пульпы после подогрева, °С | Время подогрева, мин | Примечание   |
|-------------|----------------------|----------------------|-------------------|-------------------|--|----------------------|--|
| КЗДТ        |                      |                      |                   |                   |  |                      | Подогрев прошел спокойно, без пульсаций<br>Пар проходил только по 4 барботерам из 8; в период всего подогрева сильная пульсация<br>Спокойный подогрев до 93 °С, при дальнейшем повышении температуры массы наблюдались явления пульсации |
| 1           | 2,5                  | 900                  | 3,5               | —                 | 90                                     | 17                   |  |
| 2           | 3,4                  | 900                  | 2,2               | —                 | 90                                     | 21                   |  |
| 3           | 3,4                  | 900                  | 3,5               | —                 | 90                                     | 10                   |  |
| СХК         |                      |                      |                   |                   |  |                      | Подогрев и реакция прошли абсолютно тихо без пульсаций и без вибрации трубопроводов и реактора в период подогрева и основной реакции<br>Пульсация с начала подогрева, усиливающаяся при повышении температуры реакционной массы<br>То же |
| 4           | 3,2                  | 1500                 | 3,0               | 3000              | 105                                    | 8                    |  |
| 5           | 3,2                  | —                    | 2,8               | 3200              | 93                                     | 8                    |  |
| 6           | 3,0                  | 1700                 | 2,8               | 3300              | 90                                     | 10                   |  |

Примечания 1. Во всех случаях загрузка концентрата на реакцию 28 т.  
2. На КЗДТ расход пара не замерялся вследствие отсутствия приборов.

Конструктивное оформление стадии сульфатизации в цехах ЧЛЗ и СХК—КЗДТ (см. рис. 1—3) различается схемой барботажа и конструкцией коллекторов. Считать, что схема барботажа непригодна, нельзя, так как в этом случае в промышленных реакторах невозможно было бы проведение и отдельных бесшумных реакций. Результаты испытаний показывают, что появление пульсаций в реакторах (см. рис. 3) связано прежде всего с конструкцией коллекторов. В коллекторах ЧЛЗ (см. рис. 2, а) имеются все условия для перемешивания и дробления пара: поступающие по разным каналам компоненты выводятся через один патрубок. Путем подбора параметров пара и воздуха удается достичь необходимого эффекта дробления пара и скорости истечения паровой или паровоздушной смеси

и обеспечить, таким образом, быстрый подогрев и хорошее перемешивание реакционной массы.

В коллекторе цехов СХК и КЗДТ (см. рис. 2, б) практически невозможно добиться хорошего перемешивания пара с воздухом, равномерного распределения смеси по трубопроводам или необходимого подпора воздуха. В силу конструктивных особенностей коллектора в каждом трубопроводе могут быть свои соотношения пара и воздуха, степень смешения их и различные скорости паровоздушного потока. Процесс смешения пара с воздухом и вывод паровоздушного потока на режим при действующем аппаратном оформлении процесса неуправляемы.

Для нормализации паровоздушного подогрева на СХК и КЗДТ следует в первую очередь изменить условия смешения компонентов. Одним из вариантов технического решения может быть устройство выносного смесителя с последующим введением готовой паровоздушной смеси в коллектор. В этом случае процесс смешения может быть полностью автоматизирован. Другим технически доступным мероприятием является реконструкция коллекторов СХК и КЗДТ по типу коллекторов ЧЛЗ. Чтобы избежать при этом переделок реактора разложения, разводку паровоздушной смеси можно сделать по кольцу в нижней части реактора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бородин М. Л. и др. Изв. АН СССР. Серия: Титан и его сплавы, вып. V. Изд. АН СССР, 1961, с. 282—284.
2. Гуляницкий В. С., Ольхов Ю. Н. «Цветные металлы», 1969, № 2, с. 92.
3. Забродин И. Н., Боброва А. М. «Лакокрасочные материалы и их применение» (в печати).
4. Боброва А. М., Щепликова Н. Г., Тарасова Ю. И. «Лакокрасочные материалы и их применение» (в печати).
5. Пат. ФРГ 952711, 1952. Англ. пат. 256234, 1925. Пат. США 2982613, 1961.
6. Хазин Л. Г. Двуокись титана. М., ЦИИИцветмет. 1960. с. 21—22.
7. Ермоленко С. Н., Бронников В. К., Ермоленко И. П. «Электрические станции», 1971, № 11, с. 37.
8. Гликман Б. Ф. Изв. АН СССР. Отд. техн. наук, 1957, № 2, с. 43—46.
9. Пат. США 1338473, 1920. Пат. США 2589909, 1952.

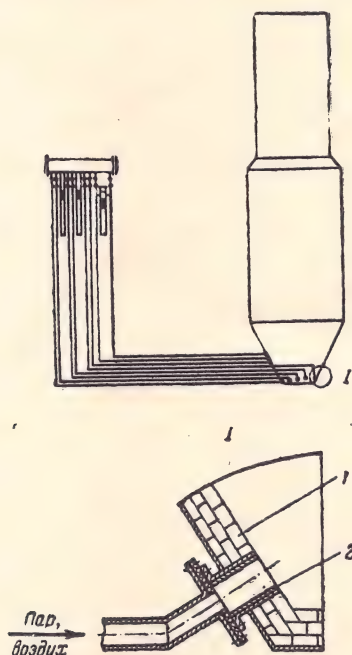


Рис. 3. Схема реактора разложения СХК и КЗДТ (1 — см. рис. 2):

1 — кислотоупорный кирпич; 2 — керамическая вставка.



## Опыт применения пленочных испарителей в лакокрасочной промышленности

И. П. АНДРЕЕВ, Н. И. ГЕЛЬПЕРИН, А. С. ТУМАНСКИЙ,  
М. Г. БРУСИЛОВСКИЙ, А. Н. МАРЧЕНКО, В. П. ПЛАВНИК, Т. Е. ПОПОВА  
(гипи лкп)

В последние годы в лакокрасочной промышленности для отгонки растворителей и мономеров из растворов ряда продуктов начали применять пленочные роторные испарители.

Нами отработан процесс отгонки толуола из раствора эпоксидной смолы Э-40. Условия проведения процесса первоначально исследовались на лабораторном пленочном роторном испарителе с жестко закрепленными лопастями, типа РЖ-50-0,1 (внутренний диаметр корпуса 50 мм, поверхность теплообмена 0,1 м<sup>2</sup>). Полученные данные, подтвердившие принципиальную возможность проведения процесса отгонки толуола из раствора смолы Э-40 (табл. 1), позволили перейти в дальнейшем к отработке режима отгонки толуола на полупромышленном пленочном роторном аппарате с шарнирно

рат, благодаря большему времени пребывания в нем продукта, обеспечивает более высокую производительность. Поэтому заводу было рекомендовано установить три ступенчатых пленочных испарителя поверхностью до 4 м<sup>2</sup>, что обеспечит годовую потребность завода по смоле Э-40 и позволит сократить время отгонки более чем в 3 раза. Завод заказал данное оборудование.

Исследовался процесс концентрирования раствора глицидиловых эфиров ГлС<sub>10</sub> в эпихлоргидрине на двухпленочных роторных аппаратах РП-50-0,1 (с подвижно закрепленными лопастями). Некоторые опытные данные приведены в табл. 2. Из них видно, что для полного удаления эпихлоргидрина

Таблица 2

| Производительность, кг/ч | Средняя температура теплоносителя в рубашках испарителя, °С | Остаточное давление в испарителе, мм рт. ст. | Начальное содержание эпихлоргидрина в растворе, вес. % | Остаточное содержание эпихлоргидрина в готовом продукте, вес. % |
|--------------------------|---|--|--|---|
| 16,1                     | 140   | 143  | 96   | 44,16   |
| 14                       | 102   | 143  | 44   | 21,5  |
| 5,5                      | 146   | 130  | 26,8   | 3,06  |
| 3,48                     | 146   | 130  | 3,06   | 0   |
| 14,5                     | 100   | 26   | 4,23   | 0   |

Таблица 1

Результаты опытов по отгонке толуола из раствора смолы Э-40

| Тип испарителя         | Производительность по исходному продукту, кг/ч | То же удельная, (кг/м <sup>2</sup> ) ч | Средняя температура теплоносителя в рубашках испарителя, °С | Остаточное давление в испарителе, мм рт. ст. | Содержание смолы в упаренном продукте*, вес. % |
|------------------------|--|--|---|--|--|
| РЖ-50-0,1              | 3,48   | 34,8                                   | 118   | 5  | 98,2   |
|                        | 12   | 120                                    | 126   | 5  | 98   |
|                        | 12   | 120                                    | 130   | 5  | 98   |
| РП-160-0,8             | 90   | 112                                    | 135   | 110  | 95   |
|                        | 100  | 125                                    | 125   | 110  | 95   |
|                        | 105  | 131                                    | 125   | 60   | 95,6   |
|                        | 120  | 150                                    | 130   | 145  | 93,2   |
| Ступенчатый испаритель | 144  | 180                                    | 145   | 100—150                                      | >94  |

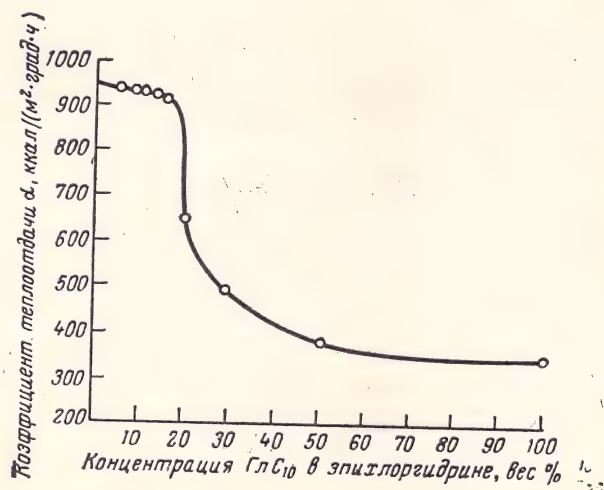
\* Начальная концентрация смолы составляла 40%. По техническим условиям на смолу Э-40 содержание растворителя в готовом продукте допускается не более 6%.

закрепленными лопастями, типа РП-160-0,8 (внутренний диаметр корпуса 160 мм, поверхность теплообмена 0,8 м<sup>2</sup>). На полупромышленной установке были смонтированы по два параллельно работающих приемника дистиллята и упаренного продукта, что позволило проводить процесс отгонки непрерывным способом (результаты представлены в табл. 1). Как следует из таблицы, максимальная удельная производительность составляет около 130 (кг/м<sup>2</sup>) ч.

На лакокрасочном заводе «Свободный труд» проводилась аналогичная работа: в качестве испарителя был испытан ступенчатый пленочный аппарат с поверхностью 0,8 м<sup>2</sup>. Диаметр верхней ступени составлял 200 мм, а нижней — 160 мм. Такой аппа-

требует многократная отгонка с последовательным снижением производительности по исходному продукту.

Начальное содержание эпихлоргидрина в растворе обычно составляет около 70%, в готовом продукте он должен отсутствовать. Поэтому, исходя из



Зависимость коэффициента теплоотдачи  $\alpha$  от концентрации ГлС<sub>10</sub> в эпихлоргидрине.



| Параметры  | Трехстадийный процесс |         |         | Двухстадийный процесс |         |
|--|-----------------------|---------|---------|-----------------------|---------|
|  | I                     | II      | III     | I                     | II      |
| Производительность, кг/ч . . . . .                 | 240                   | 130     | 90      | 130                   | 90      |
| Температура теплоносителя, °С . . . . .            | 150—160               | 130—140 | 110—120 | 130—140               | 110—120 |
| Остаточное давление в аппарате, мм рт. ст. . . . . | 130                   | 110     | 40      | 130                   | 40      |

данных, полученных на лабораторном испарителе, процесс отгонки на полупромышленном аппарате типа РП-160-0,8 проводится обычно в 2 или 3 стадии. Основные параметры процессов приведены в табл. 3.

Более предпочтительным является трехстадийный процесс, так как он обеспечивает более высокую производительность установки. Обусловливается это тем, что при малом содержании ГлС<sub>10</sub> в эпихлоргидрине коэффициент теплоотдачи  $\alpha$  значительно выше, чем в концентрированных растворах. Последнее обстоятельство позволяет проводить пер-

вую стадию отгонки при гораздо больших нагрузках.

Изменение  $\alpha$  в зависимости от концентрации ГлС<sub>10</sub> в эпихлоргидрине представлено на рисунке, из которого видно, что с увеличением концентрации  $\alpha$  уменьшается, асимптотически приближаясь к коэффициенту теплоотдачи при испарении чистого эфира.

Таким образом, оптимальным режимом при отгонке эпихлоргидрина является трехстадийный режим, который внедрен на опытном заводе ГИПИ ЛКП.

УДК 667.636.25

## Опыт применения эпоксидно-фурфуролового покрытия для защиты бетонных поверхностей

Р. П. МАНЦЕВИЧ, А. В. ЧЕРНОВ

(Ростовский Промстройинипроект)

В практике строительства и эксплуатации химических производств имеют место случаи, когда для защиты от коррозии строительных конструкций, работающих в особо жестких условиях, требуются долговечные покрытия (Пк), обладающие высокими химической стойкостью, плотностью, адгезией к бетону, твердостью и минимальной усадкой при твердении. К материалам, дающим такие Пк, можно отнести эпоксидные композиции на реакционно-активных разбавителях, в частности эпоксидно-фурфуроловую краску «ЭФ», разработанную Ростовским Промстройинипроект совместно с ВНИИ гидротехники им. Веникова. Состав краски «ЭФ» приведен ниже (вес. ч.):

|                                     | Грунт | Покровные слои |
|-------------------------------------|-------|----------------|
| Эпоксидная смола ЭД-16 . . . . .    | 100   | 100            |
| Фурфурол . . . . .                  | 60    | 50             |
| Солянокислый анилин . . . . .       | 0,55  | 0,45           |
| Маршалит . . . . .                  | —     | 30             |
| Железный сурик . . . . .            | —     | 40             |
| Полиэтиленполиамин (ПЭПА) . . . . . | 16    | 15             |

Жизнеспособность рабочего состава около 3 ч.

По своим защитным свойствам эта композиция значительно превосходит известные эпоксидные лаки и эмали на традиционных легколетучих растворителях (ацетон, толуол, ксилол). Высокая эффективность «ЭФ» объясняется тем, что фурфурол,

который используется для разбавления краски до рабочей консистенции, вступает в реакцию с ПЭПА, образуя нерастворимые химически стойкие соединения, уплотняющие пленку. Инициатором этой реакции служит солянокислый анилин.

Изучение покрытия краской «ЭФ» проводилось в сравнении с известной композицией «ЭАТК» на основе смолы ЭД-16 с легколетучими растворителями (ацетон, толуол, ксилол) и пластификатором — дибутилфталатом. Технологические параметры соответствовали применяемым в практике защиты строительных конструкций: сушка при 20—25 °С и относительной влажности воздуха 65—75%; продолжительность сушки каждого слоя 2,5—3 ч, комплексного покрытия (до начала испытаний) — 30 сут. Покрытие состояло из одного грунтовочного и 3 покрывных слоев, общая толщина 250—280 мкм.

В результате испытаний установлено, что введение фурфурола способствует снижению усадочных напряжений за счет сокращения процента летучих составляющих в композиции\* (график за недостатком места не приводится). Линейная усадка Пк с легколетучими растворителями значительно выше, чем с фурфуролом (рис. 1).

Известно, что резкое отличие КЛТР\*\* защитного Пк и подложки приводит также к появлению значительных внутренних напряжений в пленке. Изуче-

\* За время полного отверждения «ЭФ» на бетонной поверхности улетучивается не более 20% фурфурола, а толуол или ацетон испаряются практически полностью.

\*\* Коэффициент линейного температурного расширения.



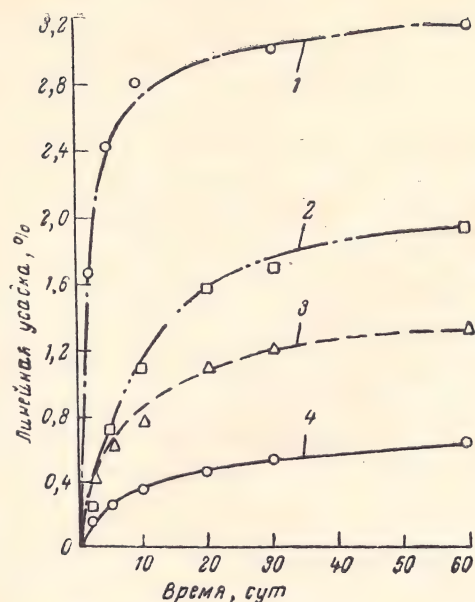


Рис. 1. Кинетика линейной усадки эпоксидных композиций при нормальной и повышенной температурах: 1 — «ЭАТК» (70 °С); 2 — «ЭАТК» (25 °С); 3 — «ЭФ» (70 °С); 4 — «ЭФ» (25 °С).

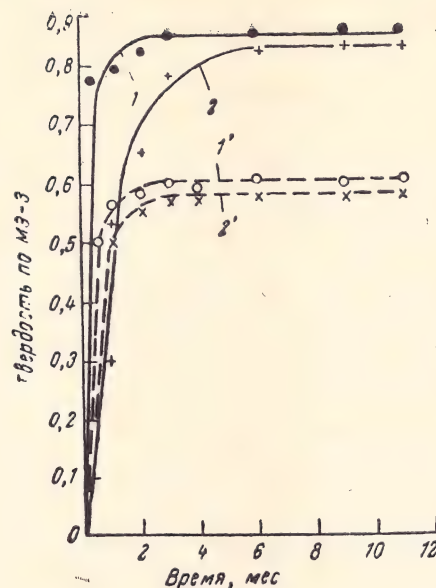


Рис. 2. Рост твердости эпоксидных покрытий при температурах  $20 \pm 4^\circ\text{C}$  (1,1') и  $65 \pm 5^\circ\text{C}$  (2,2'): 1,2 — «ЭФ»; 1', 2' — «ЭАТК».

ние КЛТР в широком интервале рабочих температур ( $30\text{--}180^\circ\text{C}$ ) показало, что КЛТР композиции «ЭАТК» значительно превышает «ЭФ». Так, в стеклообразном состоянии у «ЭАТК»  $\alpha_t = 37,8 \cdot 10^{-6}$  1/град, у «ЭФ» —  $28 \cdot 10^{-6}$  1/град, в высокоэластическом состоянии  $61\text{--}62 \cdot 10^{-6}$  и  $42\text{--}43 \cdot 10^{-6}$  1/град соответственно. Установлено, что покрытие «ЭАТК» обладает значительно меньшей трещиностойкостью — до 0,075 мм, а «ЭФ» до 0,12 мм, т. е. не разрушается над трещиной в бетоне шириной до 0,12 мм (толщина Пк при испытании на трещиностойкость 200—300 мкм).

Изучение ползучести Пк через 698 сут под действием постоянного напряжения растяжения  $30 \text{ кгс/см}^2$  подтверждает большую растяжимость «ЭФ» (относительное удлинение «ЭФ» в 2 раза больше, чем «ЭАТК»).

После 3500 ч старения при  $140\text{--}145^\circ\text{C}$  адгезия к бетону у «ЭФ» снизилась на 26%, прочность при ударе составила 45 кгс·см. Никаких видимых изменений (трещин и отслоений) в Пк не наблюдается. Для «ЭАТК» те же показатели выглядят так: снижение адгезии более чем в 3 раза, прочность 5 кгс·см. Только после 150 циклов термического удара ( $+140\text{--}20^\circ\text{C}$ ) адгезия «ЭФ» к бетону снизилась до  $14 \text{ кгс/см}^2$ . После 100 циклов испытаний на морозостойкость видимых изменений у «ЭФ» не наблюдалось. Оно имеет также высокую твердость (рис. 2) и достаточную гибкость (менее 20 мм по ШГ). В процессе длительных испытаний в различных агрессивных средах свойства этого Пк претерпели незначительные изменения (таблица и рис. 3), что свидетельствует о его надежности и высокой долговечности.

Изучение свойств эпоксидно-фурфурольного Пк проводилось в связи с конкретной задачей — разработкой надежного способа восстановления антикоррозионного покрытия стволов грануляционных башен в цехах производства карбамида.

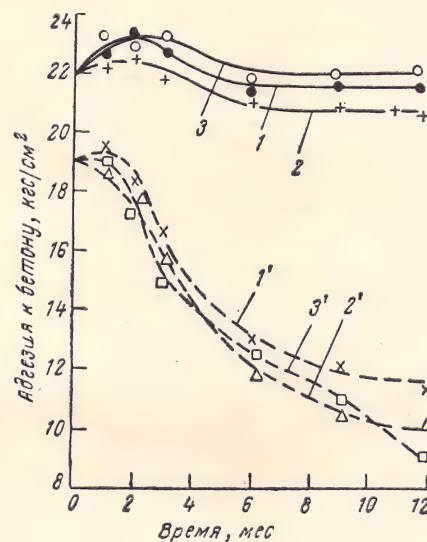


Рис. 3. Изменение адгезии эпоксидных покрытий к бетону при постоянном воздействии воды (1,1'), 10%-ного раствора  $\text{HNO}_3$  (2,2') и 10%-ного раствора  $\text{NaOH}$  (3,3'): 1—3 — «ЭФ»; 1'—3' — «ЭАТК».

Изменение свойств трехслойного эпоксидно-фурфурольного покрытия в процессе испытаний

| Свойства                    | До погружения в агрессивную среду | После выдержки в течение года в |                       |                        |                                   |
|-----------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------------------|
|                             |                                   | воде                            | 10%-ном $\text{NaOH}$ | 10%-ной $\text{HNO}_3$ | насыщенном растворе $\text{NaCl}$ |
| Прочность при ударе, кгс·см | 50                                | 50                              | 50                    | 50                     | 50                                |
| Изменение массы, %          | —                                 | 0,5                             | 1,1                   | 1,5                    | 0,4                               |
| Набухание, %                | —                                 | 0,3                             | 1,2                   | 2,2                    | 0,4                               |



В результате обследований строительных конструкций на Вахском, азотно-туковом, Северодонецком, Черкасском, Чирчикском электрохимическом и Щекинском химических комбинатах установлено, что битумное антикоррозионное Пк железобетонных стволов большинства действующих грануляционных башен находится в неудовлетворительном состоянии. Так, в цехе Черкасского химкомбината, который к моменту обследования находился в эксплуатации всего 1 год, Пк башни полностью было разрушено и около 70% бетонной поверхности имело непосредственный контакт с агрессивной пылью мочевины. Опыт эксплуатации грануляционных башен производства карбамида показал, что долговечность битумной защиты не превышает 2—2,5 лет.

Применение битумных композиций для восстановления антикоррозионного Пк возможно лишь в том случае, когда на поверхности ствола еще не появились участки оголенного бетона. Если же бетон уже поражен коррозией, нанесение битумных и многих других лакокрасочных материалов нецелесообразно, так как их адгезия к бетону, покрытому слоем мочевины, слишком мала, и отслоение Пк начинается сразу же после нанесения. Мало эффективны в данном случае и различные способы подготовки бетонной поверхности (механическая очистка, промывка водой, прогревание), так как мочевины, проникшую в толщу бетона, можно удалить не иначе, как сняв весь зараженный слой; если же мочевины остается в порах и капиллярах цементного камня, то со временем она выкристаллизовывается под Пк и отрывает его от подложки. В подобных условиях «ЭФ» имеет большое преимущество перед другими лакокрасочными материалами.

Кроме того, определенное значение приобретает свойство мочевины вступать в химическое взаимодействие с эпоксидной смолой и фурфуролом. Известно, что для отверждения эпоксидной смолы могут быть использованы амиды карбоновых кислот, к классу которых относится мочевины. Взаимодействие между диглицидными эфирами (основными составляющими эпоксидной смолы) и мочевиной будет происходить так же, как и в хорошо изученных аналогичных системах [1, с. 639—648], с образованием трехмерного полимера. При нанесении эпоксидных Пк на бетон, в толще которого скопилась мочевины, поры материала постепенно могут заполняться отвержденной смолой. Следует, однако, отметить, что при нормальных температурах реакция между эпоксидной смолой и амидами протекает сравнительно медленно, и поэтому ее можно не учитывать при расчете необходимого количества отвердителя — ПЭПА.

Реакция между мочевиной и фурфуролом развивается со значительной скоростью и приводит к образованию вязкого труднорастворимого вещества (основание шифа) с высокой химической стойкостью [2, с. 559—560], что является положительным фактором: при наличии в порах бетона мочевины этот процесс будет играть роль своеобразного гасителя кристаллизационных превращений. Учитывая максимальную концентрацию мочевины в периферийных слоях бетона (2% [3]), рассчитали, что при нанесении трехслойного Пк «ЭФ» на бетон,

который длительное время насыщается мочевиной, последняя полностью будет связана.

Проверка эффективности эпоксидно-фурфурольной композиции как материала для восстановления антикоррозионной защиты стволов грануляционных башен цехов производства мочевины проводилась в сравнительно жестких условиях.

Покрытие наносилось на цементно-песчаные образцы (размер  $7 \times 5 \times 1$  см), предварительно насыщенные мочевиной и загрязненные битумом. При окраске одна грань ( $7 \times 5$  см) каждого образца оставалась незащищенной для свободного контакта влажного бетона с внешней средой; такой контакт необходим для создания условий, способствующих кристаллизации мочевины в порах и капиллярах цементного камня.

Испытания образцов производились после 30 и 200 сут хранения на воздухе (температура 10—28 °С, влажность 60—90%). Кроме того, часть образцов на 120 дней погружалась в насыщенный раствор мочевины таким образом, чтобы защищенная поверхность постоянно находилась над раствором.

Для сравнения совместно с «ЭФ» испытывались пятислойное перхлорвиниловое Пк, композиция на основе мономера ФА, отвержденного ПЭПА [4], и полиэтиленбитумное покрытие [5].

В процессе испытаний все Пк, выбранные для сравнения, отделились от подложки и разрушились, а эпоксидно-фурфурольное даже после самых жестких испытаний имело адгезию к бетону более 20 кгс/см<sup>2</sup>.

Краска «ЭФ» была использована при восстановлении антикоррозионной защиты грануляционных башен цехов мочевины Черкасского (июнь 1970 г.) и Новомосковского (июль 1972 г.) химкомбинатов. Подготовка ствола под покрытие заключалась в механической очистке бетона от налипшей мочевины и обработке горячим воздухом. Вся поверхность ствола Черкасской грануляционной башни (2000 м<sup>2</sup>), в том числе и участки, на которых сохранились остатки битумного Пк, и 150 м<sup>2</sup> Новомосковской были защищены эпоксидно-фурфурольной краской в три слоя (грунтовка и два слоя краски).

Осмотр покрытия через 3 и 1 года после производства ремонта показал, что сплошность его не нарушена (трещин, в том числе и волосных, не обнаружено), сохранилось достаточное сцепление с бетоном и гляцевая поверхность, к которой не прилипает пыль мочевины.

Экономический эффект, полученный Черкасским комбинатом за счет удлинения сроков межремонтных периодов, при внедрении нового способа восстановления антикоррозионного покрытия ствола грануляционной башни составил 230 тыс. руб. в год.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л. Госхимиздат, 1962, 963 с.
2. Чичибабин А. Е. Основные начала органической химии. М.-Л., Госхимиздат, 1953. 767 с.
3. Чернов А. В. Диссертация. НИИЖБ, 1969.
4. Дудукалова Н. И., Иртуганова С. Х. Авт. свид. 316711. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1971, № 30, с. 84.
5. Попченко С. Н., Манцевич Р. П., Кисина А. М. Авт. свид. 281240. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1970, № 28, с. 201.



# Установка термической обработки фляг, обеспечивающая гигиенические условия труда

(Краткое сообщение)

Ю. М. КУПРИЯНОВ, В. П. ЯМАНИН

(Санэпидстанция Красноперекопского района г. Ярославля, завод «Победа рабочих»)

На лакокрасочных заводах существуют цехи обработки оборотной тары — фляг (бидонов), бочек. Обработка фляг проводится горячим щелочным раствором на моечных машинах. Однако при этом часть фляг не отмывается. Такие фляги на заводе «Победа рабочих» обрабатывались так называемым «костровым» способом вне помещения. В процессе обжига рабочие подвергались вредному воздействию продуктов горения и неблагоприятных метеорологических условий; имело место загрязнение воздуха и почвы. Кроме того, значительная часть фляг деформировалась и попадала в утиль.

В мае 1972 г. на заводе была пущена в эксплуатацию опытная установка по термической обработке фляг; при ее проектировании использован опыт Рижского лакокрасочного завода. Установка представляет собой печь-туннель длиной 11 м (на 58 фляг) с 4 газовыми горелками, которые можно отрегулировать на один из четырех режимов работы (в зависимости от количества остатка лакокрасочной продукции во флягах). Подача фляг в печь полностью механизирована.

Технологический процесс обработки заключается в следующем. Поступающие с общезаводского склада фляги разбраковываются (количество остатка в них не должно превышать 4 кг), укладываются в контейнер и подвозятся автопогрузчиком к установке. Здесь фляги устанавливаются на горизонтальный транспортер, заблокированный с механизмом подачи их в печь (одновременно происходит загрузка двух параллельно установленных фляг). Каждые 2 мин реле времени автоматически включает транспортер и фляги поступают ко входу в печь. Затем автоматически включается механизм подачи их внутрь печи. Как только фляги войдут в печь, срабатывает конечный выключатель и механизм подачи возвращается в исходное положение, а входное отверстие печи автоматически закрывается заслонкой.

В печи фляги движутся по специальным жаропрочным направляющим. За время следования фляг к первым двум горелкам происходит испарение растворителей легких фракций, а при подходе к горелкам начинается горение содержимого (остатка лакокрасочного материала). По мере удаления от этих горелок происходит обугливание содержимого, а при подходе ко второй паре горелок — его дожигание. Затем с помощью цилиндра-толкателя открывается дверь печи и фляги выталкиваются на сетку. Установка фляги на специальный контейнер и выбивка окалины деревянным молотком производятся вручную,

при этом окалина собирается в контейнер. Оббитые фляги погружаются в транспортный контейнер и на электропогрузчике перевозятся в цех, где дополнительно обрабатываются на щетковой машине (минуя моечные машины со щелочной обработкой).

Установка работает на природном газе, температура в печи колеблется от 550 до 750 °С. Фляги находятся в ней в течение 1 ч. Обслуживают установку 3 чел. Для отвода отходящих газов установка подключена к построенной ранее кирпичной трубе высотой 45 м.

Для защиты работающих от воздействия ветра и атмосферных осадков на участке установки фляг сделан навес, на участке выбивки — помещение временного типа из металлических листов с шиферной кровлей, остекленными проемами и дверью. Электрическое освещение лампами накаливания обеспечивает освещенность 50 лк. Решетка для приема фляг и контейнер выбивки окалины оборудованы местной вытяжной вентиляцией. Рабочие обеспечены специальными защитными очками, респираторами, антифонами, хлопчатобумажными костюмами и рукавицами.

При работе установки образуются отходящие газы, в состав которых входит окись углерода, сернистый и углекислый газы, сажа и пары воды. Анализами отходящих газов, выполненными санитарной лабораторией завода, установлено, что содержание СО составляет 60—70 мг/м<sup>3</sup>, сернистого ангидрида 0,6—0,8 мг/м<sup>3</sup>, сажи 320—400 мг/м<sup>3</sup> (пробы взяты после дымососа; количество остатка во флягах до 2 и до 4 кг).

Эксплуатация производственных установок термической обработки фляг описанной выше конструкции разрешена органами пожарного надзора при наличии инструкции по технике безопасности и пожарной безопасности и соблюдении следующих условий:

1. Установку разместить в помещении второй степени огнестойкости.

2. В верхней части печи сделать взрывной клапан из расчета 0,05 м<sup>2</sup> на 1 м<sup>3</sup> внутреннего объема печи (в соответствии с п. 5 35 СН и П II-М-2—62).

3. Предусмотреть автоматическую подачу газа на обжиг и его автоматическое аварийное отключение.

4. Оборудовать противопожарный щит.

Органы санитарного надзора рекомендуют широкое внедрение на заводах отрасли подобных установок при условии оборудования производственного помещения в соответствии с требованиями СН 245—71 и механизации процесса выбивки фляг.



# Нанесение судовых красок на внутреннюю поверхность труб с помощью аппарата ВТ-500/2000

(Краткое сообщение)

В. Л. ГОЦ, Г. А. ПОЛЯКОВА, И. А. ЧИСЛОВСКАЯ, Е. В. НАЗАРОВА,  
В. Т. ГОЛОВИН

(НПО «Лакокраспокрытие»)

**В** настоящее время в судостроении проблемой является защита от коррозии судовых трубопроводов, соприкасающихся с агрессивными средами — морской водой, сырой нефтью и нефтепродуктами. Эта проблема решается как подбором коррозионностойких материалов для изготовления трубопроводов, так и путем нанесения на их внутреннюю поверхность защитных покрытий (Пк), в том числе лакокрасочных. Однако многие лакокрасочные материалы, применяемые в судостроении, содержат быстро осаждающийся тяжелый пигмент (железный сурик), а некоторые имеют малую жизнеспособность, что вызывает определенные трудности при эксплуатации окрасочного оборудования и подаче краски по длинным шлангам.

С целью выявления возможности механизированного нанесения серийных судовых красок на внутреннюю поверхность труб ЦНИИ технологии судостроения совместно с НПО «Лакокраспокрытие» была проведена соответствующая работа. В результате были отработаны технологические режимы распыления судовых красок аппаратом\* ВТ-500/2000, а также произведена опытная окраска партии судовых труб диаметром 550, 630 и 820 мм, длиной до 12 м в производственных условиях на судостроительном заводе.

Для исследований были выбраны краски: этинолевая ЭКЖС-40, эпоксидно-этинолевая ЭП-755, эпоксидно-каменноугольная ЭП-72 и виниловая ХС-717. Трубы предварительно очищались от ржавчины и отслаивающейся окалины и защищались одним слоем кислотного преобразователя ржавчины. Для обеспечения лучшей адгезии эпоксидные краски наносились по фосфатирующему грунту. Опробовались следующие системы покрытий:

- I. Грунтовка ВЛ-023 1 слой, краска ЭКЖС-40 4 слоя.
- II. Грунтовка ВЛ-02 1 слой, краска ЭП-72 4 слоя.
- III. Грунтовка ВЛ-02 1 слой, краска ЭП-755 4 слоя.

\* Гоц В. Л. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1969, № 4, с. 67—69.

## IV. Краска ХС-717 4 слоя.

Окраска труб производилась на открытой площадке. При этом выявилась необходимость защиты от ветра их торцов, противоположных месту ввода аппарата. При отсутствии такой защиты (выгородок) ветер значительно искажал форму вращающегося факела краски и увеличивал потери на туманообразование.

Опытная окраска показала, что все испытанные материалы, нанесенные аппаратом ВТ-500/2000 (при условии соблюдения оптимальных технологических режимов), образуют гладкое равномерное Пк, имеющее хорошую адгезию к металлу и удовлетворяющее всем требованиям, предъявляемым к антикоррозионным Пк судовых трубопроводов. Однако при нанесении на трубы краски ЭКЖС-40 осаждающийся пигмент быстро забивал шланги и фильтр аппарата, что требовало остановки процесса для их промывки. Поэтому краску ЭКЖС-40 перед использованием необходимо подвергнуть дополнительному диспергированию (до достижения степени перетира по «клину» 40), а при подаче в аппарат постоянно перемешивать.

При нанесении красок на основе эпоксидных смол (ЭП-72 и ЭП-755) происходило постепенное нарастание рабочей вязкости. Установлено, что начальная рабочая вязкость не должна превышать 28—35 с по ВЗ-4; при возрастании ее до 80—90 с окраску надо немедленно прекратить, шланги и аппарат тщательно промыть. Указанные краски должны наноситься не позднее, чем через 1—1,5 ч (ЭП-755) или 3,5—4 ч (ЭП-72) после их приготовления.

После завершения работы шланги и аппарат промывают растворителем; если краска содержит легко осаждающийся пигмент, перед промывкой рекомендуется пропустить через шланги лак, родственный по составу, например этинолевый после работы с ЭКЖС-40 или ЭП-755 или лак ХС-717 после работы с ХС-717.

При соблюдении перечисленных выше обязательных условий гарантируются нормальная и стабильная работа аппарата ВТ-500/2000 и получение защитного лакокрасочного покрытия требуемого качества.



# Уплотнительная мастика для сварных швов

(Краткое сообщение)

Н. А. БУГАЙ, Н. С. ГОЛУБЕВА, Г. С. ЗЕМЛЯКОВА

(Ярославский филиал ГИПИ ЛКП, завод «Красный химик»)

Уплотнительные мастики для сварных швов автомобильных кузовов наносят на кромку металлического листа, накрывают кромкой другого листа, после чего производят сваривание методом точечной электросварки. Мастика не должна мешать нормальному процессу сварки, выделять вредные пары возгоняющихся веществ или дым. Ее наносят на предварительно очищенную и обезжиренную поверхность, как правило, пистолетом для экструдирования, шприцем или шпателем.

После сварки кузов промывается, фосфатируется и окрашивается по предусмотренной технологии, неоднократно подвергаясь сушке. Мастика не должна загрязнять состав моющих, фосфатирующих и окуночных ванн, вытекать из шва на наружные лакокрасочные покрытия и препятствовать процессу окраски и сборки автомобиля. При эксплуатации автомобиля мастика должна оставаться пластичной и не выкрашиваться под действием вибраций, толчков, ударов, резкого перепада температур и сохранять свои защитные свойства. Высокие эксплуатационные свойства уплотнительной мастики обеспечиваются как ее рецептурой, так и технологией применения.

В Ярославском филиале ГИПИ ЛКП проводилась разработка уплотнительной мастики для свар-

ных швов. При этом были учтены все указанные выше требования. Мастика разработана на основе стойких в кипящей воде наполнителей — талька и барита. В качестве связующего используется льняное масло высокой степени полимеризации.

Результаты испытания мастики приведены ниже:

|  |                                       |
|--|---------------------------------------|
| Консистенция . . . . .   | Однородная густая пастообразная масса |
| Дисперсность, мкм . . . . .  | 50                                    |
| Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .                                   | 1,6                                   |
| Текучесть после выдержки в кипящей воде в течение 1 ч . . . . .          | Без изменений                         |
| Прочность пленки при изгибе, мм, после выдержки при 200 °С 2 ч . . . . . | 40                                    |
| в кипящей воде 1 ч . . . . .   | 40                                    |
| Защитные свойства после выдержки в воде в течение 6 мес . . . . .        | Без изменений                         |
| в растворе NaCl в течение 6 мес . . . . .                                | »                                     |
| во влажной камере в течение 700 ч . . . . .                              | »                                     |

Технология изготовления уплотнительной мастики проста и осуществляется на действующем оборудовании. Производство ее освоено на харьковском заводе «Красный химик». Мастика применяется Волжским автомобильным заводом при сборке автомобиля «Жигули».

## Ответы на вопросы по применению лакокрасочных материалов

**500. Вопрос.** Какими грунтами ускоренной естественной сушки можно заменить грунтовку ГФ-020?

**Ответ.** Вместо грунтовки ГФ-020 можно использовать грунтовку ПФ-020 (выпускается взамен ПФ-046 и ПФ-061). Грунтовка ПФ-020 высыхает при температуре 18—22 °С в течение 5 ч или при 105 °С за 25 мин. С 1974 г. на эту грунтовку вводится в действие ГОСТ 18186—72.

**501. Вопрос.** Допускается ли окраска металлоконструкций, загрунтованных лаком БТ-577 (бывш. № 177), который был применен в качестве временного защитного покрытия?

**Ответ.** Лак БТ-577 обладает малой антикоррозионной стойкостью, быстро стареет; наносить по нему другие лакокрасочные материалы нельзя — поверхность следует предварительно очистить от покрытия лаком БТ-577 и загрунтовать специальной грунтовкой.

**502. Вопрос.** Имеются ли серийно выпускаемые материалы типа токопроводящих грунтов для свариваемых поверхностей?

**Ответ.** В настоящее время выпускается универсальная грунтовка МС-067 (МРТУ-6-10-789—68), которая применяется в качестве антикоррозионного грунта под эмали и позволяет производить сварку загрунтованных ею узлов. Время практического высыхания при 18—20 °С — не более 1 ч.

**503. Вопрос.** Какое лакокрасочное покрытие можно применить для защиты внутренней поверхности емкости, предназначенной для хранения слабого раствора сернокислого алюминия?

**Ответ.** ВПК «Лакокраспокрытие» при защите емкостей для хранения 1,2 н. водного раствора  $Al_2(SO_4)_3$  рекомендует трехслойное эпоксидное покрытие смолы ЭД-16, ГОСТ 10587—72 (бывш. смола ЭД-6).

Окраска производится по опескоструенной поверхности кистью; рабочая вязкость материала 40—60 с по ВЗ-4; сушка каждого слоя 24 ч при 18—20 °С, выдержка до начала эксплуатации 7—10 сут.

Срок службы указанного покрытия до 3 лет.



**504. Вопрос.** Сообщите марку лакокрасочного материала, рекомендуемого для защиты поверхности змеевика, которым охлаждается насыщенный раствор поваренной соли (рассол).

**Ответ.** Хорошие результаты при защите металлической поверхности змеевика для охлаждения рассола в условиях  $-3^{\circ}\text{C}$  показало перхлорвиниловое покрытие, нанесенное по следующей технологической схеме:

1. Первый слой — лак ХСЛ вязкостью 20 с по ВЗ-4 с добавлением 30% диабазовой муки.
2. Сушка при  $18-23^{\circ}\text{C}$  2 ч.
3. Второй слой — лак ХСЛ с вязкостью 35 с.
4. Сушка при  $18-23^{\circ}\text{C}$  48 ч.
5. Третий и четвертый слои — смесь лака ХСЛ с эмалью ХСЭ-26 в соотношении 1:1; вязкость смеси 40 с; междуслойная сушка 2 ч.
6. Пятый-десятый слой — лак ХСЛ с вязкостью 35 с.

7. Сушка между 5 и 6 слоями 48 ч, между слоями 6—7, 7—8, 8—9, 9—10 — по 2 ч.

8. Окончательная выдержка комплексного покрытия перед эксплуатацией не меньше 10 сут.

Срок службы покрытия до ремонта не менее 2 лет.

**505. Вопрос.** При защите холодильного оборудования, теплообменников, кислотных отстойников, градирен мы применяем перхлорвиниловые покрытия на основе эмалей ХСЭ и ХВ-124. Каким лакокрасочным материалом можно заменить эти эмали (без снижения эксплуатационных свойств покрытия)?

**Ответ.** Предварительные промышленные испытания показали, что в таких условиях эксплуатации заменой эмалей ХСЭ и ХВ-124 может служить фуриловый лак Ф-4.

А. С. Крессова

## Экономика и организация производства

УДК 658:65.011.56

### Применение матричных методов в автоматизированных системах управления многоассортиментными химическими предприятиями (на примере лакокрасочного завода)

Б. В. ЕРМОЛЕНКО, В. В. КАФАРОВ, Г. Я. ТРАВИНА, В. И. СПОРИХИНА

(МХТИ им. Д. И. Менделеева)

**В**о многих отраслях народного хозяйства имеются многоассортиментные предприятия, выпускающие от нескольких сот до нескольких тысяч марок продукции и потребляющие сырье сотен наименований. Решение вопросов учета, планирования, управления, технико-экономического анализа и нормативного обеспечения на таких предприятиях связано с большими затратами рабочего времени.

Появление современных быстродействующих электронных цифровых вычислительных машин (ЭЦВМ) обусловило возможность применения математических методов для решения подобных задач.

В МХТИ им. Д. И. Менделеева разработаны и проверены на Загорском лакокрасочном заводе (ЗЛКЗ) методы и программы, основанные на использовании матричных моделей и операций.

К числу задач, решаемых в рамках подсистемы нормативного обеспечения, технико-экономического анализа, планирования и управления деятельностью многоассортиментного химического предприятия, относятся:

- многовариантный расчет потребностей в ресурсах;
- расчет плановых калькуляций;
- определение себестоимости продукции (затраты на сырье и полуфабрикаты);
- анализ использования ресурсов;
- корректировка норм расхода сырья и полуфабрикатов.

Принципы решения этих задач изложены ниже, на примере ЗЛКЗ, выпускающего около 300 видов продукции и использующего для этих целей около 300 видов сырья.



Связи между полным выпуском продуктов и полуфабрикатов, суммарным расходом ресурсов, товарной продукцией и накапливаемыми ресурсами задаются балансовыми уравнениями распределения, в основе которых лежат балансовые модели. Матричное представление балансовых моделей удобно как для решения задач планирования и управления, так и для формирования информации о системе. С помощью этих моделей могут быть проведены расчеты для продукта на любой стадии технологического производства. Приведем принцип построения подобных матриц. На ЗЛКЗ регламентом предусмотрена возможность изготовления многих лакокрасочных материалов с использованием нескольких рецептов, допускается также замена некоторых видов сырья другими (полностью или частично). Например, при производстве ПФ-223 серо-зеленой (цех № 4) используют десять видов сырья. Пять из них (белила цинковые, сиккатив № 63, диэтиламин, крон свинцовый желтый и крон свинцовый лимонный) присутствуют в неизменном количестве во всех рецептурах этой эмали. Уайт-спирит может быть полностью заменен на ксилол или сольвент или тяжелый растворитель. Лаки ПФ-069 и ПФ-064 на льняном масле допускают 100%-ную замену такими же лаками, но на льняном отбеленном масле. Возможны и не стопроцентные замены с добавкой ультрамарина. С учетом возможных замен число рецептов изготовления эмали ПФ-223 серо-зеленой достигает 256.

Анализ всех вариантов получения каждого из видов лакокрасочной продукции показал, что суммарное число таких вариантов на рассматриваемом предприятии доходит до 6000.

Матрица норм расхода сырья и полуфабрикатов в каждом из цехов имеет вид:

$$\tilde{Y}^n = \begin{pmatrix} \tilde{y}_{11}^{n1} & \dots & \tilde{y}_{ij}^{nq} & \dots & \tilde{y}_{1m}^{nqm} \\ \tilde{y}_{i1}^{n1} & \dots & \tilde{y}_{ij}^{nq} & \dots & \tilde{y}_{im}^{nqm} \\ \tilde{y}_{n1}^{n1} & \dots & \tilde{y}_{nj}^{nq} & \dots & \tilde{y}_{nm}^{nqm} \end{pmatrix}$$

Элементы  $\tilde{y}_{ij}^{nq}$  матрицы содержат информацию о количестве  $i$ -го сырья, необходимого для изготовления одной тонны  $j$ -й продукции по  $q$ -й рецептуре. Строки матрицы соответствуют видам сырья, потребляемым рассматриваемым цехом, а столбцы — рецептурам изготовления продукции. Элементы матрицы могут быть представлены и в относительных единицах. На ЭЦВМ легко осуществляется переход от одного вида матрицы к другому.

Характеристики математических моделей пяти цехов ЗЛКЗ приведены в таблице.

| Цех                                       | Количество видов продукции | Число строк матрицы | Число столбцов матрицы |
|---|----------------------------|---------------------|------------------------|
| Эфиروцеллюлозных лаков и эмалей . . . . . | 44                         | 99                  | 3663                   |
| Смоляных лаков и эмалей . . . . .         | 75                         | 102                 | 358                    |
| отделение лаков и эмалей . . . . .        | 69                         | 51                  | 424                    |
| отделение синтетических смол . . . . .    | 22                         | 57                  | 34                     |
| Масляных эмалей . . . . .                 | 29                         | 65                  | 1196                   |
| Водоземulsionных красок . . . . .         | 19                         | 27                  | 174                    |
| Растворителей . . . . .                   | 14                         | 15                  | 37                     |

Из всех видов сырья, используемых цехом, на производство одного вида продукции идет лишь небольшая часть. Поэтому заполненность матриц ненулевыми элементами составляет 10—20%, что является типичным для реальных моделей. Полученные матрицы можно привести к более компактному виду путем выделения блоков с заполненностью 80—90% и нулевых блоков. Это достигается перестановкой строк и столбцов с применением специальных алгоритмов и может быть выполнено на ЭЦВМ.

Для решения в рамках АСУП перечисленных выше задач использовались следующие операции над матрицами.

Покомпонентное сложение (вычитание, умножение, деление) векторов:

$$a = \|a_i\|_{1 \times n}; \quad b = \|b_i\|_{1 \times n}; \quad c = a \otimes b;$$

$$c = \|c_i = a_i \times b_i\|_{1 \times n}$$

где  $\otimes$  — обозначает соответствующую операцию.

Покомпонентное умножение вектора на матрицу и матрицы на вектор:

$$a = \|a_i\|_{1 \times n}; \quad b = \|b_j\|_{m \times 1}; \quad C = \|c_{ij}\|_{m \times n}$$

$$D = a \cdot C; \quad D = \|d_{ij} = a_i \times c_{ij}\|_{m \times n}$$

$$D = C \cdot b; \quad D = \|d_{ij} = c_{ij} \times b_j\|_{m \times n}$$

Покомпонентное умножение матриц:

$$A = \|a_{ij}\|_{m \times n}; \quad B = \|b_{ij}\|_{m \times n}; \quad C = A \otimes B;$$

$$C = \|c_{ij} = a_{ij} \times b_{ij}\|_{m \times n}$$

Покомпонентное деление матриц:

$$A = \|a_{ij}\|_{m \times n}; \quad B = \|b_{ij}\|_{m \times n}; \quad C = A : B$$

$$C = \|c_{ij} = \frac{a_{ij}}{b_{ij}}\|_{m \times n}; \quad b_{ij} \neq 0$$

Для решения ряда технико-экономических задач на основе предложенной модели завода (матриц расходных норм сырья по цехам) с помощью указанных выше операций разработаны алгоритмы и создан комплекс программ на языке АЛГАМС для ЭЦВМ «Минск-22».

Предусмотрено решение следующих задач.

1. Многовариантный расчет потребности в сырье для каждого цеха и завода в целом:

$$Y^{\text{вар}} = \tilde{Y}^n(\Gamma) \times X^{\text{п вар}}$$

где  $X^{\text{п вар}}$  — матрица вариантов производственной программы, компоненты  $x_{jk}^b$  которой соответствуют плановому выпуску  $j$ -й продукции по  $q$ -й рецептуре и  $k$ -му варианту плана;

$Y^{\text{вар}}$  — матрица суммарного расхода каждого вида сырья для каждого из вариантов плана.

2. Расчет плановых калькуляций по всем рецептурам путем умножения вектора цены сырья  $\tilde{C}_c^n$  на матрицу расходных норм  $Y^n(\Gamma)$ :

$$\tilde{C}_c^n = \tilde{c}_c^n \otimes Y^n(\Gamma)$$

3. Расчет себестоимости готовой продукции  $\tilde{S}_c^n$  (сырьевая часть):

$$\tilde{S}_c^n = \tilde{c}_c^n \times \tilde{Y}^n(\Gamma)$$



4. Анализ расхода сырья и полуфабрикатов. Введем вектор  $y^{\Phi}$  суммарного фактического расхода сырья и  $Y^{\Phi}$  — матрицу фактического расхода сырья и полуфабрикатов по каждой из рецептур:

$$\Delta y^{n-\Phi} = Y^n - Y^{\Phi}; \quad \Delta y^{n-\Phi} = y^n - y^{\Phi}$$

$$\Delta Y^{n-\Phi} = Y^n - Y^{\Phi}; \quad \Delta y^{n-\Phi} = y^n - y^{\Phi}$$

5. Корректировка норм расхода сырья и полуфабрикатов. Корректировка бывает двух видов: перерасчет расходных норм в связи с изменением суммарного количества сырья и полуфабрикатов на 1 т выпускаемой продукции и количественной структуры рецептур.

Для первого вида может быть использована формула:

$$\tilde{Y}^n(\Gamma) = \tilde{Y}^n(\Gamma - 1) \otimes (\tilde{y}_{\Sigma}^n(\Gamma) : \tilde{y}_{\Sigma}^n(\Gamma - 1))$$

где  $\tilde{y}_{\Sigma}^n(\Gamma)$  — вектор, компоненты которого  $\tilde{y}_{\Sigma}^{nq}(\Gamma)$  соответствуют суммарному расходу сырья на изготовление одной тонны  $j$ -го продукта по  $q$ -й рецептуре по плановым нормам  $\Gamma$ -ого года. Для второго вида необходимо покомпонентное умножение матрицы расходных норм на корректирующую матрицу, учитывающую внесенные изменения (столбцы, соответствующие неизменяемым рецептурам, состоят целиком из единиц).

6. Расчет расхода каждого вида сырья по каждой из рецептур по плановым расходным нормам на плановый или фактический выпуск:

$$Y^n \Phi = Y^n(\Gamma) \otimes x^{\Phi}; \quad Y^n = \tilde{Y}^n(\Gamma) \otimes x^{\Phi}$$

где  $x^{\Phi}$  — вектор фактического выпуска продукции;  $Y^n \Phi$  — матрица расхода сырья по плановым расходным нормам на фактический выпуск;  $Y^n$  — матрица расхода сырья по плановым расходным нормам на плановый выпуск.

7. Расчет суммарного расхода каждого из видов сырья по плановым расходным нормам на плановый и фактический выпуск:

$$y^n \Phi = \tilde{Y}^n(\Gamma) \times x^{\Phi}; \quad y^n = \tilde{Y}^n(\Gamma) \times x^n$$

где  $y^n \Phi$  — вектор суммарного расхода сырья по плановым расходным нормам на фактический выпуск;  $y^n$  — вектор суммарного расхода сырья по плановым нормам на плановый выпуск.

Проведенный предварительно анализ модели завода выявил возможность представления матрицы расходных норм в виде нескольких ненулевых бло-

ков общим объемом около  $1/3$  всей матрицы. Это позволило при работе с моделью не учитывать нулевые части матрицы и выполнять вышеуказанные операции последовательно по выделенным ненулевым блокам над матрицами практически любых размерностей, пользуясь только оперативной памятью «Минск-22» и промежуточной записью результатов на магнитную ленту для последующего вывода на широкую печать машины АЦПУ-128. Исходя из структуры выделенных ненулевых блоков матриц (почти все блоки образованы последовательностями одинаковых чисел или повторяющимися последовательностями чисел), был применен принцип подготовки информации в закодированном виде. Это позволило сократить общий объем информации, перфорируемой на СТ-20 и вводимой в память, в 2—3 раза и соответственно сократить время, требуемое на эти операции.

Необходимо отметить, что информация о матрице расходных норм готовится только один раз, затем записывается на магнитную ленту и считается оттуда по мере необходимости с затратой времени в пределах одной минуты. В случае появления на заводе новых видов сырья или продукции, а также новых рецептур математическая модель каждого цеха претерпевает некоторые изменения, а именно: добавляются новые строки или столбцы в матрице расходных норм, которые при дальнейшей работе с моделью могут учитываться в виде новых ненулевых блоков матрицы.

Представление о фактических затратах времени на подготовку информации, расчет по программе и вывод результатов на широкую печать машины дает приводимый пример.

Отделение лаков и эмалей: размерность матрицы расходных норм  $51 \times 424$ , число ненулевых блоков 24. Время первичной подготовки информации около 5 ч при работе двух человек (матрица расходных норм сырья). Эта информация готовится один раз на длительный период времени и записывается на магнитную ленту.

Время на подготовку дополнительной информации и счет по программе для задач 2, 3 и при пяти вариантах плана 1, 6 и 7 (с выводом результатов на печать) в пределах 1 ч машинного времени.

Применение матричных методов дает возможность автоматизировать многие трудоемкие операции при значительном сокращении затрат времени.

Математическая модель и полученные результаты расчетов в дальнейшем могут быть использованы для решения задач оптимизации с введением критериев минимальной себестоимости, показателя качества и др. при разработке АСУ многоассортиментных химических предприятий.



# Стандарты и ТУ

## Перечень ТУ на продукцию лакокрасочной промышленности, утвержденных В/О «Союзкраска» в сентябре—октябре 1973 г.

Перечень ТУ на продукцию лакокрасочной промышленности, утвержденных В/О «Союзкраска» в сентябре—октябре 1973 г.

| Наименование материала<br>в соответствии с ГОСТ 9825—73 | Номер ТУ                           | Взамен ТУ         | Срок     |                       |
|---|------------------------------------|-------------------|----------|-----------------------|
|   |                                    |                   | введения | действия              |
| Лак МС-25   | ТУ 6-10-1403—73<br>утв. 15.VIII—73 | ТУ КУ 307—57      | 1.XI—73  | До 1.XI—78            |
| Лак ХВ-150  | ТУ 6-10-1401—73<br>утв. 15.VIII—73 | ТУ МХП № 1860—48  | 1.IX—73  | До 1.IX—78            |
| Лак ФЛ-947 электронизолирующий                          | ТУ 6-10-1397—73<br>утв. 14.VI—73   | ТУ МХП № 1703—47  | 1.XI—73  | Постоянно действующие |
| Лак УР-976  | ТУ 6-10-1404—73<br>утв. 29.VIII—73 | ТУ МХП 4317—54    | 1.XII—73 | До 1.XII—78           |
| Эмаль ПФ-115 красно-коричневая                          | ТУ 6-10-1407—73<br>утв. 24.IX—73   | Разработаны вновь | 1.X—73   | До 1.X—78             |
| Эмаль АК-1102   | ТУ 6-10-1408—73<br>утв. 28.XII—72  | ТУ УХП № 241—60   | 1.XI—73  | До 1.XI—78            |
| Эмаль ПФ-1105   | ТУ 6-10-1402—73<br>утв. 15.III—73  | ТУ МХП № 1764—51  | 1.IX—73  | До 1.IX—78            |
| Эмаль ГФ-1151   | ТУ 6-10-1409—73<br>утв. 19.X—73    | ТУ МХП 515—51     | 1.XII—73 | До 1.XII—78           |

Примечание. ТУ утверждены с опозданием из-за согласования с Министерством здравоохранения СССР.

Перечень изменений, внесенных в ТУ на продукцию лакокрасочной промышленности и утвержденных В/О «Союзкраска» в сентябре—октябре 1973 г.

| Номер ТУ        | Наименование материала                  | Номер изменения и дата его утверждения |
|-----------------|---|--|
| ТУ 6-10-930—70  | Эмаль термостойкая КО-828 алюминиевая   | Изменение № 4 от 30.X—73               |
| ТУ 6-10-875—72  | Разбавители для электроокраски марки РЭ | Изменение № 2 от 20.IX—73              |
| ТУ 6-10-1256—72 | Растворитель Р-60                       | Изменение № 1 от 22.X—73               |
| ТУ 6-10-1239—72 | Алкидная смола 132                      | Изменение № 1 от 4.X—73                |
| ТУ 6-10-1255—72 | Смола ПО-200                            | Изменение № 1 от 28.X—73               |

К. Т. Сулимова, Р. Ф. Минаева



# Зарубежная наука и техника

УДК [047]667.6.:003

## Лакокрасочная промышленность в крупнейших капиталистических странах

(Обзор литературы)

Р. Б. ГОРФУНКЕЛЬ, З. В. РАХЛИНА, Т. Б. РАКУЗИНА

(ГИПИ ЛКП)

Мировое производство лаков и красок в настоящее время (1971—1972 гг.) составило, по оценке фирмы Kurt Herbert, 14,5 млн. т [1, 2]. На долю крупнейших стран мира — СССР, США и ФРГ приходится около 54% общего выпуска. При этом СССР устойчиво занимает второе место в мире по производству лакокрасочных материалов после США.

Производство лакокрасочных материалов в США в 1969—1972 гг. колебалось в пределах 4,0—4,1 млн. т. Таким образом, за последние 3—4 года производство лаков и красок в США практически стабилизировалось. Динамика производства лаков и красок в крупнейших капиталистических странах и темпы роста производства лакокрасочной продукции за 8 лет (1965—1972 гг.) приводятся в табл. 1, из которой видно, что высокие темпы развития лакокрасочной промышленности наблюдаются в Японии, ФРГ и за последние годы во Франции; замедлено развитие в США и Англии [3, 4], что является результатом неустойчивости общеэкономической конъюнктуры, медленного роста промышленного производства, рецидивов обострения валютно-финансового кризиса, характерных для 1971 г.

Рост производства лакокрасочных материалов непосредственно связан с темпами роста производства всей промышленности, что видно из данных табл. 2 [5].

В периодической печати опубликованы различные и противоречивые данные о предполагаемых темпах развития и ожидаемых объемах производства лаков и красок в крупнейших капиталистических странах на ближайшие 10 лет. Обзоратель в работе [28] так оценивает размеры производства лаков и красок (млн. т):

|                  | 1975 г. | 1980 г. |
|------------------|---------|---------|
| США . . . . .    | 5,4     | 6,9     |
| ФРГ . . . . .    | 1,5     | 1,8     |
| Япония . . . . . | 1,2     | 1,8     |

В другом литературном источнике [6] приводятся следующие данные о предполагаемых темпах прироста производства:

|                   | 1975 г.<br>(% к 1970 г.) | 1980 г.<br>(% к 1975 г.) |
|-------------------|--------------------------|--------------------------|
| США . . . . .     | 20                       | 13                       |
| Япония . . . . .  | 35                       | 23                       |
| ФРГ . . . . .     | 15                       | 8                        |
| Англия . . . . .  | 10                       | 11                       |
| Франция . . . . . | 15                       | 10                       |

Судя по приведенным данным, можно отметить, что объем производства лаков и красок в США в 1975 году при условии осуществления роста на 20% [6] по сравнению с 1970 г. может составить 4,8—4,9 млн. т. Это примерно на 10% ниже оценки другого обозревателя [28]. Если принять темпы прироста для США — 20 и 13%, то предполагаемый на 1975 г. объем производства в 5,4 млн. т может быть достигнут лишь в 1980 г.

Это положение подтверждается стабилизацией производства в США за последние годы. По-видимому, оценка производства лакокрасочных материалов в натуральном выражении для Японии и ФРГ также необоснованно оптимистична.

Намечаемые темпы роста производства лакокрасочных материалов в СССР на период 1976—1980 гг. значительно превышают приведенные выше темпы, прогнозируемые для США.

Одним из важнейших показателей, характеризующих уровень развития лакокрасочной отрасли промышленности, является показатель производства продукции на душу населения. В Западной Европе в среднем производится около 11,0 кг/чел лаков и красок. США, Швеция, ФРГ и Франция опережают по

Таблица 1

| Страны  | Ед. изм. | 1965  | 1966  | 1967  | 1968  | 1969   | 1970   | 1971   | 1972<br>оценка |
|---------|----------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|----------------|
| США     | тыс. т   | 3517  | 3817  | 3736  | 3845  | 4015   | 4000   | 4050   | 4100           |
|         | %        | 100   | 108,5 | 106,2 | 109,3 | 114,1  | 113,7  | 115,1  | 116,5          |
| ФРГ     | тыс. т   | 813,8 | 831,9 | 872,8 | 991,6 | 1103,1 | 1107,8 | 1181,9 |                |
|         | %        | 100   | 102,2 | 107,2 | 121,8 | 135,5  | 136,1  | 145,2  |                |
| Япония  | тыс. т   | 596   | 677   | 787   | 881,8 | 992,5  | 1062,9 | 1116,0 | 1134,0         |
|         | %        | 100   | 113,6 | 132,0 | 148,0 | 166,5  | 178,3  | 187,2  | 190,2          |
| Франция | тыс. т   | 575   | 603   | 626   | 643,8 | 685    | 713    | 750    |                |
|         | %        | 100   | 104,9 | 108,9 | 111,9 | 119,1  | 124,0  | 130,4  |                |
| Англия  | тыс. т   | 530   | 536,5 | 530   | 563,9 | 572,7  | 590    | 600    |                |
|         | %        | 100   | 101,2 | 100   | 106,3 | 108,0  | 111,3  | 113,2  |                |



Таблица 2

| Страны            | Темпы роста, %, за 1965—1971 гг. |                       |
|-------------------|----------------------------------|-----------------------|
|                   | Вся промышленность               | Лакокрасочная отрасль |
| США . . . . .     | 119,0                            | 115,1                 |
| ФРГ . . . . .     | 137,0                            | 145,2                 |
| Япония . . . . .  | 224,9                            | 187,2                 |
| Франция . . . . . | 147,0                            | 130,4                 |
| Англия . . . . .  | 112,5                            | 113,2                 |

этому показателю многие страны мира, производя от 13,1 до 19,5 кг/чел.

Ниже приводятся данные о производстве лаков и красок (кг) на душу населения в 1967—1969 гг.

|                   | 1967 г. | 1968 г. | 1969 г. |
|-------------------|---------|---------|---------|
| США . . . . .     | 18,4    | 18,7    | 19,5    |
| ФРГ . . . . .     | 14,3    | 15,7    | 17,4    |
| Франция . . . . . | 12,7    | 13,1    | 13,8    |
| Япония . . . . .  | 7,8     | 8,6     | 9,5     |
| Англия . . . . .  | 8,9     | 9,3     | 9,3     |
| Италия . . . . .  | 5,1     | 6,3     | 7,3     |

Производство лаков и красок на душу населения в СССР примерно соответствует среднему показателю стран Западной Европы и имеет тенденцию к дальнейшему росту.

Структура затрат в лакокрасочной промышленности США характеризуется (%) следующими соотношениями [29]:

|  |    |
|--|----|
| Стоимость сырья и материалов . . . . .                                 | 57 |
| Стоимость переработки и другие расходы производства . . . . .          | 24 |
| Расходы на покрытие издержек обращения (сбыт, реклама и др.) . . . . . | 19 |

Последняя статья расходов в отечественной лакокрасочной промышленности не превышает 2%. Эти цифры достаточно убедительно отражают преимущества системы планирования лакокрасочного производства и централизованного распределения продукции, действующей на отечественных заводах.

В большинстве капиталистических стран продолжается концентрация и централизация производства лакокрасочных материалов. Так, в США в 1971 году насчитывалось [8] около 1500 лакокрасочных фирм (в 1969 г. — 1600 фирм). Тенденция к слиянию, заметная с 60-х годов, продолжает развиваться, в результате чего объем реализации, превышающий 15 млн. долларов в год, имеют сейчас 35 крупнейших фирм (в 1965 г. таких фирм было только 25). Эти фирмы обеспечивают 64% оборота лакокрасочной промышленности. В то же время более 1400 мелких компаний производят 35% лакокрасочных материалов. Все чаще у крупных фирм появляются местные филиалы для конкуренции с мелкими фирмами.

По последним данным, в ФРГ насчитывается около 300 фирм, из них 20 фирм обеспечивают 2/3 потребности рынка [9]. Чтобы выдержать конкуренцию, мелкие предприятия вынуждены кооперироваться между собой, причем кооперация осуществляется в первую очередь в области исследований, приобретения сырья, сбыта готовой продукции и ее хранения. Централизуются бухгалтерский учет, статистика и планирование, в связи с чем уменьшаются расходы на транспорт и рекламу [10]. В Японии 3 крупнейшие фирмы производят более 46% всей продукции. Многие мелкие фирмы вступили в соглашение с крупными, что дало им возможность специализироваться на производстве новых промышленных материалов. Мелкие фирмы, не располагающие средствами для проведения исследований и модернизации оборудования, продолжают производить масляные краски. В результате между крупными и мелкими фирмами наблюдается своеобразное разделение рынка в зависимости от специализации [11].

На III экономическом конгрессе лакокрасочной промышленности Западной Европы обсуждалась проблема классификации предприятий по объему производства. Отмечалось, что даже у крупных фирм нет гигантских предприятий [12].

Число занятых в лакокрасочной промышленности США составило в 1969 г. 69,4 тыс. чел., из них производственных рабочих 38,5 тыс. [8]. Производительность труда в американской лакокрасочной промышленности значительно выше, чем в стра-

Таблица 3

| Годы | Выпуск |     |                     |     |                       |     |
|------|--------|-----|---------------------|-----|-----------------------|-----|
|      | всего  |     | промышленные краски |     | непромышленные краски |     |
|      | тыс. т | %   | тыс. т              | %   | тыс. т                | %   |
| 1969 | 4015   | 100 | 2045                | 100 | 1970                  | 100 |
| 1975 | 5400   | 134 | 2920                | 143 | 2480                  | 126 |
| 1980 | 6900   | 172 | 3870                | 189 | 3030                  | 154 |

нах Западной Европы. Выработка на одного занятого в 1969 г. составила в США 57,7 т/год, на одного производственного рабочего 104 т/год. В Японии выработка на одного занятого в среднем равняется 36 т/год [13] (62,5% от выработки в США). Производительность труда на лакокрасочных предприятиях Англии в 3,5 раза (по другим источникам в 2 раза) ниже, чем на заводах США [14].

В связи с активным спросом на новые лакокрасочные материалы расширяется международная торговля. Наиболее крупным экспортером лакокрасочных материалов является ФРГ [15]: ее экспорт составляет около 7% общего производства лаков и красок. Значительную роль среди стран — экспортеров играют Англия и Голландия, которые вывозят соответственно 10,1 и 30,3% годового производства. Четвертое место в мире по размеру экспорта занимают США [16, 17].

США, ФРГ и Япония являются важнейшими производителями лаков и красок в капиталистическом мире не только по объему производства, но и по их качественной структуре. Поэтому в иностранной периодической печати большое внимание уделяется публикации данных о прогнозе развития лакокрасочной промышленности США, появлении новых типов лакокрасочных материалов на основе различных связующих, применении новых видов сырья и пр. Ниже рассматриваются некоторые тенденции в экономическом и техническом развитии лакокрасочной промышленности США и других стран по материалам иностранной периодической печати 1969—1972 гг.

В докладе на ежегодной конференции лакокрасочников США был дан прогноз производства и сбыта лакокрасочных материалов до 1980 г. [4]. Согласно этому прогнозу, производство лакокрасочных материалов должно возрасти с 1969 по 1980 г. на 72% (промышленных красок на 89%, непромышленных на 54%). Прогноз развития производства основных групп лакокрасочных материалов в США до 1980 г. приводится в табл. 3.

Сумма реализации промышленных красок по прогнозам увеличится с 1961 по 1980 г. в 4 раза, непромышленных в 2,4 раза.

В публикациях США отсутствуют систематические статистические данные о структуре производства лакокрасочных материалов по видам связующих, однако сообщается, что среди промышленных красок в настоящее время по-прежнему на первом месте стоят материалы на алкидных смолах (хотя их сбыт за последние годы вырос незначительно), на втором месте — эпоксидные краски, на третьем — латексные, на четвертом — полиуретановые [18]. Основным перспективным направлением развития в США и других высокоразвитых зарубежных странах является создание лакокрасочных материалов без органических растворителей с целью уменьшения количества вредных выбросов в атмосферу. К ним относятся, в первую очередь, порошковые, водорастворимые и водоземulsionные лакокрасочные материалы. Обозреватели указывают, что при-

Таблица 4

| Виды смол                       | 1968 г. | 1970 г. | 1975 г.<br>(прогноз) | 1975 г.<br>% к 1968 г. |
|---------------------------------|---------|---------|----------------------|------------------------|
| Алкидные . . . . .              | 283,5   | 313,1   | 372,6                | 131,5                  |
| Поливинилацетатные . . . . .    | 52,2    | 70,7    | 112,0                | 215,0                  |
| Мочевинно-меламиновые . . . . . | 29,7    | 34,3    | 46,8                 | 157,5                  |
| Эпоксидные . . . . .            | 27,9    | 36,2    | 57,2                 | 205,0                  |
| Стирол-бутадиеновые . . . . .   | 18,0    | 16,7    | 13,5                 | 75,0                   |
| Фенольные . . . . .             | 16,2    | 17,6    | 11,3                 | 70,0                   |
| Полиэфирные . . . . .           | 6,4     | 5,2     | 6,6                  | 103,0                  |



Таблица 5

| Сырье   | 1966 г.   | 1971 г.   | 1976 г.<br>(прогноз) | 1976 г.,<br>% к 1966 г. |
|---|-----------|-----------|----------------------|-------------------------|
| <b>I. Сырье для смол</b>                                |           |           |                      |                         |
| Фталевый ангидрид . . . . .                             | 94,0      | 117,5     | 154,5                | 164,0                   |
| Изофталевый ангидрид . . . . .                          | 9,9       | 15,8      | 24,8                 | 250,1                   |
| Маленный ангидрид . . . . .                             | 10,4      | 14,4      | 20,2                 | 194,5                   |
| Фумаровая кислота . . . . .                             | 3,1       | 6,8       | 9,0                  | 290,0                   |
| Глицерин . . . . .                                      | 32,4      | 33,8      | 38,0                 | 117,2                   |
| Пентаэритрит . . . . .                                  | 35,0      | 46,0      | 62,0                 | 177,1                   |
| <b>II. Растительные масла</b>                           |           |           |                      |                         |
|   | (1968 г.) | (1970 г.) | (1975 г.)            |                         |
| Льняное . . . . .                                       | 96,8      | 88,6      | 39,2                 | 40,5                    |
| Соевое . . . . .  | 84,6      | 98,1      | 111,8                | 131,0                   |
| Жирные кислоты тал-<br>лового масла . . . . .           | 53,1      | 55,4      | 64,7                 | 121,5                   |
| Касторовое . . . . .                                    | 43,2      | 49,5      | 59,9                 | 148,8                   |
| Тунговое . . . . .                                      | 15,8      | 13,5      | 10,4                 | 65,8                    |
| <b>III. Спирты и гликоли</b>                            |           |           |                      |                         |
| Спирт этиловый . . . . .                                | 11,3      | 13,0      | 15,8                 | 140,0                   |
| Спирт изопропиловый . . . . .                           | 7,7       | 10,8      | 14,9                 | 193,5                   |
| Диэтиленгликоль . . . . .                               | 81,9      | 120,6     | 173,3                | 212,0                   |
| Этиленгликоль . . . . .                                 | 24,8      | 33,3      | 46,4                 | 187,0                   |
| <b>IV. Дисперсии и латексы<br/>(в расчете на сухое)</b> |           |           |                      |                         |
| Бутадиен-стирольные . . . . .                           | 18,9      | 15,8      | 13,5                 | 71,5                    |
| Поливинилацетатные . . . . .                            | 49,5      | 68,9      | 103,5                | 210,0                   |
| Акриловые . . . . .                                     | 22,5      | 31,1      | 42,8                 | 190,0                   |
| <b>V. Белые пигменты</b>                                |           |           |                      |                         |
| Двуокись титана . . . . .                               | 316,5     | 383,4     | 480,2                | 152,0                   |
| Белила цинковые . . . . .                               | 34,2      | 27,0      | 16,2                 | 47,4                    |
| Белила свинцовые . . . . .                              | 8,1       | 6,3       | 3,6                  | 44,5                    |
| <b>VI. Цветные пигменты</b>                             |           |           |                      |                         |
| Красные железистые<br>пигменты . . . . .                | 16,2      | 21,2      | 21,2                 | 131,0                   |
| Желтые железистые<br>пигменты . . . . .                 | 5,2       | 7,2       | 9,0                  | 173,0                   |
| <b>VII. Антикоррозионные пигменты</b>                   |           |           |                      |                         |
| Цинковая пыль . . . . .                                 | 19,8      | 26,1      | 36,0                 | 182,0                   |
| Сурик свинцовый . . . . .                               | 12,6      | 12,9      | 13,5                 | 107,1                   |
| <b>VIII. Наполнители</b>                                |           |           |                      |                         |
| Тальк . . . . .   | 132,3     | 353,7     | 484,2                | 365,0                   |
| Каолин . . . . .  | 90,9      | 135,0     | 202,5                | 222,0                   |

менение ароматических углеводородов в лакокрасочных материалах должно снизиться до 8—10% [19]. Согласно многочисленным сообщениям, в США ожидается резкое увеличение производства и применения порошковых красок. Это отражает тенденцию, наблюдающуюся во всем мире и особенно в Западной Европе. В настоящее время в США расходуется 21,6 тыс. т порошковых красок в год, предполагают [20, 21], что к 1980 г. они будут составлять до 12% объема реализации промышленных красок.

Производство водорастворимых материалов, в том числе наносимых методом электроосаждения, также развивается и будет развиваться быстрыми темпами. Так, в США к 1975 г. количество материалов для нанесения электроосаждением предполагается увеличить в 1,4—1,6 раза по сравнению с 1970 г. [22]. Производство вододисперсионных материалов в

США для наружных и внутренних работ за 20 лет (1961—1980 гг.) должно возрасти соответственно в 6 и 5 раз. Доля вододисперсионных красок в структуре производства лакокрасочных материалов составляет в США 25% [23], в ФРГ 33% [24, 25], в Англии 17% [26].

Потребление синтетических лаковых смол лакокрасочной промышленностью США в 1968—1975 гг. представлено (в тыс. т) в табл. 4 [27].

Представляют интерес сведения о прогнозе потребления основных видов сырья и полупродуктов (тыс. т) лакокрасочной промышленностью США (табл. 5).

Эти данные позволяют косвенно судить о сдвигах в структуре производства лакокрасочных материалов и тенденциях дальнейшего развития материалов на основе синтетических смол.

Изменение удельного расхода растительных масел и синтетических смол (кг на 1 т лакокрасочного материала) с 1968 по 1975 г. видно из следующих данных:

|                               | 1968 г. | 1975 г. |
|-------------------------------|---------|---------|
| Масла растительные . . . . .  | 76,3    | 53,0    |
| Смола синтетические . . . . . | 134,5   | 143,3   |

За 1971—1976 гг. применение двуокиси титана в лакокрасочной промышленности США намечается увеличить на 26%. Данные по среднему расходу белых пигментов и наполнителей (в кг на 1 т лакокрасочных материалов), приведенные ниже, показывают, что расход цинковых и свинцовых белил систематически снижается:

|                                       | 1966 г. | 1976 г. |
|---------------------------------------|---------|---------|
| Белые пигменты . . . . .              | 93,3    | 92,6    |
| в том числе                           |         |         |
| двуокись титана . . . . .             | 82,3    | 89,0    |
| цинковые и свинцовые белила . . . . . | 11,1    | 3,6     |
| Наполнители . . . . .                 | 58,0    | 127,2   |

Эти далеко не полные данные о состоянии и развитии производства лакокрасочных материалов в крупнейших капиталистических странах мира представляют интерес для специалистов отечественной лакокрасочной промышленности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Am. Paint J., 1972, v. 56, No 37, p. 64.
2. Chem. Market Abstracts, 1971, v. 64, No 3, p. 211.
3. Farbe+Lack, 1971, Bd. 77, Nr 6, S. 596.
4. Am. Paint J. Convention Daily, 1970, v. 55, No 15, p. 8.
5. Экономическое положение капиталистических и развивающихся стран. Обзор за 1971 г. и начало 1972 г. Приложение к журналу «Мировая экономика и международные отношения», 1973.
6. Farbe+Lack, 1970, Bd. 76, Nr 4, S. 418.
7. Paint Varn. Prod., 1971, v. 61, No 6, p. 47.
8. Am. Paint J., 1970, v. 54, No 32, p. 69.
9. Farbe+Lack, 1969, Bd. 75, Nr 6, S. 511.
10. Deutsche Farben-Z., 1969, Bd. 23, Nr 3, S. 153.
11. Paint, Oil Colour J., 1967, v. 151, No 35, p. 61, 87.
12. Paint, Oil Colour J., 1969, v. 154, p. 3642.
13. Farbe+Lack, 1970, Bd. 76, Nr 3, S. 302.
14. Paint Manuf., 1968, v. 38, No 9, p. 29.
15. Farbe+Lack, 1972, Bd. 78, Nr 6, S. 573.
16. Deutsche Farben-Z., 1972, Bd. 26, Nr 7, S. 345.
17. Farbe+Lack, 1970, Bd. 76, Nr 5, S. 507.
18. Chem. Market J., 1970, v. 62, No 8, p. 1090.
19. Oil a. Gas, 1971, v. 69, No 3, p. 99.
20. Chem. Market Abstracts, 1972, v. 64, No 6, p. 463.
21. Chem. Market Abstracts, 1971, v. 63, No 7, p. 406.
22. Chem. Market Abstracts, 1972, v. 64, No 6, p. 464.
23. Chem. Market Abstracts, 1970, v. 62, No 3, p. 252.
24. Farbe+Lack, 1971, Bd. 77, Nr 6, S. 590.
25. Deutsche Farben-Z., 1971, Bd. 25, Nr 6, S. 293.
26. Farbe+Lack, 1971, Bd. 77, Nr 7, S. 710.
27. Am. Paint J., Convention Daily, 1969, v. 54, No 16, p. 16.
28. Am. Paint J., 1970, v. 55, No 15, p. 8.
29. Farbe+Lack, 1967, Bd. 73, Nr 5, S. 474.



# Производство двуокиси титана в развитых капиталистических странах

(Обзор литературы)

О. А. САДОВСКАЯ, Г. Ю. ГЛАДЫШЕВ

(Ленфилиал ГИПИ ЛКП)

Разработка первых технологических процессов получения пигментной двуокиси титана относится к началу XX века. Промышленное производство чистого (несмешанного) пигмента началось в 1923 г. во Франции [1, 2] и получило за последующее десятилетие широкое развитие в ряде стран [2—4]. Отличные физико-химические характеристики двуокиси титана [5, 6] стимулировали быстрый рост ее применения во многих отраслях промышленности и в первую очередь в лакокрасочной [7]. Популярность пигментной двуокиси титана создала благоприятные условия для конкуренции как внутри стран-изготовителей пигмента, так и в международном масштабе [8—10], что, естественно, повлекло за собой проведение интенсивных научных исследований и создание конкурирующих способов получения пигмента [11—19].

В настоящее время применяются два метода производства двуокиси титана: сернокислотный, основанный на разложении ильменита серной кислотой, и хлорный, предусматривающий получение пигмента путем реакции четыреххлористого титана с хлородом. Различные патенты на получение пигмента сернокислотным методом отличаются по способу проведения операции гидролиза [14, 20—22], а варианты хлорного метода в основном различаются по применяемому восстановителю [19].

В последние годы внимание изготовителей двуокиси титана привлекает изучение возможности применения газовой плазмы для нагревания реакционных компонентов [23—28]. Более высокое качество продуктов, получаемых хлорным методом [19, 29], и практически полное отсутствие жидких сбросов вызвали на первых порах большой интерес. Однако ряд технических трудностей пускового периода, более высокие, чем предполагалось ранее, капиталовложения и критическое положение с поставками рутила (основное сырье для хлорного метода) несколько разочаровали фирмы, возлагавшие большие надежды на хлорный способ [13, 30—32].

Сернокислотный метод, напротив, отличается относительной простотой аппаратного оформления; положение с поставками основного сырья (ильменита) вполне благоприятно. С другой стороны, широко развернувшаяся борьба с загрязнением воздушного и водного бассейнов создает серьезную угрозу для предприятий, работающих по сернокислотному методу, связанному со значительным количеством кислых стоков [33—36].

Анализ данных по запланированным мощностям производства двуокиси титана показывает, что сернокислотный метод до сих пор сохраняет свое значение и в ближайшие годы будет успешно конкурировать с хлорным.

Намечающийся положительный сдвиг в отношении поставок сырья для хлорного метода позволяет предполагать, что к концу 70-х годов последний окажется в более выгодном положении [37]. По прогнозу [38], соотношение мощностей производств по хлорному и сернокислотному способам к 1980 г. составит 1:1. Однако теперь уже не возникает вопроса о полной замене сернокислотного способа хлорным. По всей вероятности, оба способа будут развиваться параллельно с некоторым перевесом в пользу хлорного [18, 67].

Технические разработки и исследования в области пигментной двуокиси титана направлены на улучшение технико-эксплуатационных свойств продуктов, уже нашедших практическое применение, и на создание сортов пигментов для специальных целей. Выпущен ряд марок пигментов для водоразбавляемых красок [39, 40] с повышенными показателями диспергируемости и с высокой атмосферостойкостью. Разрабатываются сорта для термоотверждаемых порошковых покрытий [41, 42]. Для удешевления пигментирования в решетку рутила пигмента предлагается вводить окись алюминия [43]. В США разработан процесс получения анатазной двуокиси титана по хлорному методу [44].

В настоящее время доля двуокиси титана в общем потреблении белых пигментов в США составляет 73% [45]. Развитие

производства двуокиси титана оказало важное влияние на производство и сбыт других белых пигментов — цинковых белил, литопона и свинцовых белил в ряде стран (табл. 1 и 2).

Таблица 1

Динамика производства (в тыс. т) белых пигментов в США [46—52]

| Годы                            | Двуокись титана | Цинковые белила | Литопон    | Свинцовые белила |
|---------------------------------|-----------------|-----------------|------------|------------------|
| 1944—1948<br>(в среднем за год) | 200,0           | 196,3           | 132,6      | 56,8             |
| 1952                            | 285,0           | 163,3           | 56,1       | 25,2             |
| 1962                            | 474,5           | 157,1           | Нет данных | 14,1             |
| 1969                            | 600,0           | 200,0           | 2,0        | 10,5             |

Таблица 2

Динамика производства (в тыс. т) белых пигментов в Англии [53—56, 79, 81]

| Годы | Двуокись титана | Цинковые белила | Литопон    | Свинцовые белила |
|------|-----------------|-----------------|------------|------------------|
| 1947 | 22,0            | 63,0            | 40,0       | Нет данных       |
| 1956 | 60,0—70,0       | 30,0            | 40,0       | 15,0             |
| 1963 | 150,0           | 24,9            | Нет данных | 7,6              |
| 1969 | 165,0           | 52,9            | »          | 4,2              |

Особенно резко снизилось потребление указанных пигментов в лакокрасочной промышленности США (табл. 3).

Таблица 3

Динамика потребления (в тыс. т) белых пигментов в лакокрасочной промышленности США [57—62]

| Годы | Двуокись титана | Цинковые белила | Литопон    | Свинцовые белила |
|------|-----------------|-----------------|------------|------------------|
| 1947 | Нет данных      | 100,0           | 121,0      | 55,6             |
| 1952 | 200,0           | 62,1            | 40,7       | Нет данных       |
| 1955 | 230,0           | 53,0            | 29,0       | 19,0             |
| 1960 | 250,0           | 44,6            | Нет данных | 13,7             |
| 1965 | 249,0           | 39,9            | »          | 8,3              |
| 1970 | 363,0           | 27,5            | »          | Нет данных       |

В ФРГ и Франции развитие промышленности двуокиси титана не оказало существенного влияния на уровень производства цинковых белил и литопона [56, 63—68]. Устойчивый рост уровня производства цинковых белил наблюдается также и в Японии; выпуск литопона в Японии почти стабилен [69, 70].

Основным потребителем пигментной двуокиси титана за рубежом является лакокрасочная промышленность, на долю которой приходится более 50% общего объема потребления. Структура потребления двуокиси титана в различных странах меняется незначительно [45, 71—73].



Промышленность двуокиси титана в капиталистическом мире в течение последнего десятилетия переживает неустойчивый период. Неопределенность с поставками рутилового сырья, проблема загрязнения водных бассейнов кислотными стоками, колебания спроса и предложения, а также ряд технических трудностей с пуском в эксплуатацию новых заводов создает обстановку напряженности и неуверенности [33, 74—77]. Тем не менее, мощности производства двуокиси титана в этих странах неуклонно растут: если в 1960 г. они составляли 1204 тыс. т, то в 1970 г. они превысили 2000 тыс. т, а в 1975 г., по прогнозу, они достигнут 2522 тыс. т. Выпуск пигмента в 1970 г. составил 1800 тыс. т. При этом полагают [78—80], что увеличение мощностей (в тыс. т) в основных странах-изготовителях с 1970 по 1975 г. будет следующим:

|        | 1970 г. | 1975 г. |         | 1970 г. | 1975 г. |
|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| США    | 858     | 993     | Италия  | 114     | 177     |
| ФРГ    | 270     | 280     | Франция | 109     | 234     |
| Англия | 208     | 208     | Канада  | 62      | 67      |
| Япония | 177     | 249     |         |         |         |

Для промышленности двуокиси титана в капиталистических странах характерна высокая концентрация производства. Так, три американские компании (NL Industries, Du Pont de Nemours, American Cyanamid) контролируют более 52% производства данного пигмента в капиталистическом мире\*, а на три западноевропейские фирмы (Titangesellschaft и Bayer — ФРГ, British Titan Products — Англия) с дочерними производствами приходится 70% мощностей по выпуску двуокиси титана в Западной Европе [81].

В 1971 г. в промышленности двуокиси титана наблюдалось некоторое превышение предложения над спросом [82]. Несмотря на более благоприятную обстановку в 1972 г., большинство американских\* и западноевропейских фирм не планируют увеличение мощностей на ближайшие годы [83—85] вследствие продолжающейся напряженности (см. выше).

**США.** В связи со снижением спроса на пигментную двуокись титана и активизацией деятельности по борьбе с загрязнением\*\* окружающей среды в конце 1971, начале 1972 года в США был закрыт ряд заводов: завод фирмы N. L. Industries в Сент-Луисе, прекративший производство титано-кальциевых пигментов, завод фирмы American Cyanamid Co в Пини-Ривер, завод фирмы Pittsburgh Plate Glass в Натрпуре [82, 86, 87]. Мощность производства двуокиси титана в США на начало 1972 года составляла 750—770 тыс. т. Из этого количества 348 тыс. т приходилось на заводы, выпускающие пигмент хлорным способом. Распределение мощностей по отдельным заводам в США в 1972 г. представлено в табл. 4 [86].

Таблица 4

| Фирма                | Местоположение завода | Мощность, тыс. т      |               | Марка        |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------|--------------|
|                      |                       | Серно-кислотный метод | Хлорный метод |              |
| N. L. Industries Inc | Сейервиль             | 113                   | —             | «Titanox»    |
|                      | Сент-Луис             | 98                    | —             |              |
|                      | Нью-Джонсон-вилль     | —                     | 127           |              |
| Du Pont de Nemours   | Эдж-Мур               | 50                    | 41            | «Ti-Pure»    |
|                      | Антиок                | —                     | 37            |              |
| American Cyanamid    | Саванна               | 55                    | 36            | «Unitane»    |
|                      | Балтимор              | 48                    | 23            |              |
| Glidden              | Глостер-Сити          | 39                    | —             | «Horse Head» |
| New Jersey Zinc      | Гамильтон             | —                     | 34            | «Tropox»     |
| Ampot                | Аштабюла              | —                     | 25            | «Cab-o-Ti»   |
| Cabot Titania        | Аштабюла              | —                     | 25            | Неизвестна   |
| Sherwin-Williams     |                       |                       |               |              |

По прогнозу на 1976 г., предполагается, что спрос на двуокись титана на внутреннем рынке США (выпуск+импорт—экспорт) составит 960 тыс. т. Темпы роста производства к 1976 г., по-видимому, будут составлять 5% в год [90].

\* С учетом дочерних предприятий.

\*\* Кроме концерна Du Pont de Nemours [82, 88, 89].

\*\*\* Дочернее предприятие N. L. Industries, США; с 1972 г. фирма именуется Kropos Titan GmbH.

На начало 1973 г. цена анатазной двуокиси титана определена в 573 доллара за тонну, а рутильного пигмента 584 доллара на тонну [90].

**ФРГ.** На долю ФРГ приходится ~13% мировых мощностей по производству двуокиси титана [79, 91], которое сосредоточено в руках трех фирм:

1. Titangesellschaft\*\*\*—завод в Леверкузене, который выпускает 86 тыс. т/год пигмента сернокислотным методом и 18 тыс. т/год хлорным [92], и в Норденгаме мощностью 36 тыс. т/год [93]. Завод работает по сернокислотному методу на норвежском ильмените [94]. Заводы фирмы Titangesellschaft выпускают широкий ассортимент пигментов марки «Kropos».

2. Bayer — завод в Юрдингене мощностью 70—75 тыс. т/год по сернокислотному методу и 20 тыс. т/год по хлорному [95]. Кроме того, фирма имеет завод в Антверпене (Бельгия) мощностью 20 тыс. т/год; завод работает по сернокислотному методу на канадских шлаках [96]. Марка выпускаемых пигментов — «Bayertitan».

3. Pigment-Chemie — завод в Хомберге мощностью 40 тыс. т/год [97], работает на канадских шлаках. Марка продукции — «Hombitan».

Значительная часть двуокиси титана из ФРГ идет на экспорт. В 1972—1973 гг. оптовая цена на анатазный пигмент в ФРГ составляла 515 долларов за тонну, цена рутильного пигмента — 641 доллар за тонну [98].

**Англия** также относится к числу крупных изготовителей пигментной двуокиси титана в лице следующих фирм:

1. British Titan Products (с 1971 г. British Titan Ltd) [99, 100] — два действующих завода: в Биллинге (27 тыс. т/год) и в Гримсби (~90 тыс. т/год). Сырьем для обоих заводов служит ильменит из Африки, Австралии и Малайзии [101]. Пигмент производится сернокислотным методом. Третий завод данной фирмы (в Грейтме), запроектированный на выпуск 30 тыс. т/год двуокиси титана по хлорному методу, до сих пор не достиг проектной мощности [102]. Фирма выпускает пигменты под маркой «Tioxide». Помимо заводов в Англии, ей принадлежит ряд заводов в других странах общей мощностью около 100 тыс. т/год.

2. Laporte. Фирма выпускает пигмент сернокислотным способом на заводе в Столлингборо в количестве ~55 тыс. т/год, завод работает на смеси ильменитовых концентратов из ряда стран [103].

В 1970 г. в Столлингборо был пущен в эксплуатацию завод по производству пигментов хлорным методом проектной мощностью 40 тыс. т/год [104], однако из-за технических неполадок до настоящего времени цех выпускает 20—30 тыс. т/год. Фирма Laporte производит пигменты марки «Rupa». Экспорт двуокиси титана из Англии имеет тенденцию к повышению и, по прогнозу, к 1975 г. должен достичь 90 тыс. т/год [105]. Цены на двуокись титана в Англии в 1972—1973 гг.: анатаз — 542 доллара за тонну, рутил — 604 доллара за тонну [106].

**Франция.** Двуокись титана во Франции выпускается на заводах фирмы Thann et Mulhouse сернокислотным методом; мощность завода в Танне составляет 23 тыс. т/год [107]. Завод в Гавре имеет мощность 36,5 тыс. т/год [108, 109]. Фирма выпускает пигменты марки «Titanfrance». Кроме того, во Франции (в Кале) работает завод двуокиси титана фирмы Tioxide S. A., дочернее предприятие английской компании BI Ltd. Этот завод работает по сернокислотному способу на канадских шлаках и большую часть выпускаемого пигмента экспортирует. Мощность завода приближается к 60 тыс. т/год [110]. Общая мощность производства двуокиси титана во Франции, по прогнозу [111], к 1974 г. должна составить 163 тыс. т/год. Цена на анатазный пигмент в конце 1972 — начале 1973 г. равнялась 416 долларов за тонну, рутильный пигмент стоил 500 долларов за тонну [112].

Современная промышленность двуокиси титана в Италии контролируется концерном Montedison (бывшая фирма Montecatini), имеющим три завода: в Бовизе — мощностью 10—15 тыс. т/год [79], в Спинетта-Маренго — около 50 тыс. т/год и в Скарлино — 36 тыс. т/год [115, 116]. Последний был пущен в эксплуатацию в 1972 г., когда фирма получила временное разрешение на вывоз сбросов в открытое море; дальнейшая судьба завода зависит от постройки установки для переработки сбросов [113—115]\*.

\* Примечание составителя: фирма Montedison намеревалась строить в Скарлино завод по производству двуокиси титана хлорным методом, однако до настоящего времени об этом сведений не имеется.



Недавно в Италии появился второй изготовитель двуокиси титана — фирма *Societa Italiana Resine (SIR)*, которая намерена выпускать пигмент сернокислотным способом на заводе в Порто-Торрес (остров Сардиния) с проектной мощностью 15—20 тыс. т/год [117, 118]. Фирма работает также и над созданием хлорного способа получения двуокиси титана. Общая мощность производства двуокиси титана в Италии в 1970 г. составляла 114 тыс. т/год [79].

Цены на двуокись титана в Италии (начало 1973 г.): анатаз — 507 долларов за тонну, рутил — 575 долларов за тонну.

Основным изготовителем двуокиси титана в Японии является фирма *Ishihara Sangyo Kaisha*. На заводе этой фирмы в Йоккайти выпускается ежегодно 90 тыс. т сернокислотной двуокиси титана [117, 120]. Сырьем для пигмента марки «Tiraque» служит канадский шлак [121]. В 1969 г. фирма решила построить в Йоккайти цех по производству двуокиси титана хлорным методом мощностью 36 тыс. т/год [122]. Чтобы обеспечить указанный цех сырьем, фирма построила завод по сверхобогащению ильменита (см. ниже). Однако сведений о пуске нового цеха не имеется, а синтетический рутил отправляется на экспорт. Второй по величине изготовитель двуокиси титана в Японии — фирма *Sakai* выпускает пигменты сернокислотным методом на заводах в Осаке и Онахаме общей мощностью 36 тыс. т/год. Кроме указанных фирм, двуокись титана в Японии производят еще пять мелких предприятий; общая мощность их не превышает 40 тыс. т/год [123].

По прогнозу, общая мощность производства двуокиси титана в Японии в 1975 г. должна достичь 249 тыс. т, а выпуск составит 214—220 тыс. т [79, 124]. Около 30% выпуска двуокиси титана Япония экспортирует, главным образом в США [125]. Цена японской двуокиси титана составляет примерно 200 нен/кг [126].

Сырьем для современного производства двуокиси титана служат ильменитовые концентраты, содержащие, в зависимости от месторождения, 44—59% двуокиси титана, концентраты с высоким содержанием (70—72%) двуокиси титана (так называемые титановые шлаки), которые получают при электроплавке титано-магнетитовых руд, и рутиловые концентраты, содержащие до 97% двуокиси титана [127, 128].

Ильменитовый концентрат получают путем обогащения руд, добываемых как из природных залежей, так и из прибрежных песков в США [117, 129—133], Австралии [134—138], Норвегии [139, 140], Канаде [141, 142], ЮАР [143—145] и ряде других стран [146—148]. Производство этого вида сырья в капиталистическом мире в настоящее время составляет около 3500 тыс. т/год [149]. На первое место по выпуску ильменитового концентрата вышла Австралия, экспортирующая значительный объем его в Англию, Японию, Францию и США [150].

Канадские титано-магнетитовые руды перерабатываются на электроплавильном заводе в Сореле [151, 152] в титановые шлаки [153, 154]. На указанном заводе ежегодно выпускается свыше 800 тыс. т шлаков [82, 155].

Основным поставщиком рутилового концентрата является также Австралия, на долю которой приходится 90% добычи рутилсодержащей руды в капиталистическом мире и где в 1970 г. было выпущено 380 тыс. т рутила [71]. Сравнительно недавно, в 1964 г., было обнаружено крупное месторождение рутилсодержащей руды в Западной Африке, в Сьерра-Леоне [156]. Это крупное месторождение высокосортного рутила было закуплено американской фирмой *Pittsburgh Plate Glass* и английской фирмой *British Titan Ltd* (бывшая *British Titan Products*), организовавшими объединенное предприятие (*Sherbro Minerals Ltd*), которое должно было давать 100 тыс. т рутила в год. Однако из-за неблагоприятных геологических условий и технических неполадок после трех лет эксплуатации уровень производства рутила достиг лишь 35 т. К тому же правительство Сьерра-Леоне решило контролировать более половины акций предприятия. В результате весной 1971 года названное предприятие прекратило работы на руднике. После ряда лет, в течение которых ощущался острый дефицит рутилового концентрата [157, 158], особенно усилившийся в связи с провалом предприятия в Сьерра-Леоне [158—161], положение с поставками данного сырья резко изменилось. Трудности с выведением на проектную мощность ряда новых заводов, работающих по хлорному методу, и закрытие двух заводов в США привели к падению спроса на рутил в 1971 г. [162]. Несмотря на оживление рынка двуокиси титана в 1972 г., основные поставщики рутилового концентрата в качестве меры предосторожности решили несколько снизить объем производства в 1973 г. [162]. Тем не менее внима-

ние зарубежных, главным образом американских, компаний привлекает исследование новых месторождений рутилсодержащей руды в районе Энеаббы (Западная Австралия). Продолжаются также переговоры ряда зарубежных фирм с государством Сьерра-Леоне о заключении контракта на эксплуатацию новых залежей рутилсодержащей руды [163, 164].

В связи с дефицитом рутилового концентрата, с середины 60-х годов началась активная деятельность в области получения сверхобогащенного ильменита, или так называемого синтетического рутила, пригодного для хлорного метода производства двуокиси титана [165]. Процесс сверхобогащения ильменита в основном включает окисление ильменита в кипящем слое в присутствии воздуха или кислорода; затем следует частичное восстановление в другом реакторе кипящего слоя, где в качестве восстановителя используется водород или избыток углерода. После выделения железа с помощью кислот оставшиеся примеси удаляются магнитной сепарацией [166]. Этот способ разработан в нескольких странах параллельно с небольшими вариациями основного процесса [167—170]. Конечный продукт содержит 90—97% двуокиси титана.

Однако неустойчивое положение на рынке двуокиси титана настораживает фирмы, собирающиеся выпускать синтетический рутил, и задерживает развитие его производства [171, 172]. До сих пор нет ни одной промышленной установки, которая могла бы внести существенный вклад в поставку сырья для хлорного способа [33, 173]. В настоящий момент 12—13 тыс. т синтетического рутила в год выпускает опытный завод австралийской фирмы *Western Titanium* в Банбери [33] и около 30 тыс. т/год поставляет японская фирма *Ishihara Sangyo Kaisha* с единственной промышленной установки в Йоккайти [174, 175]. Тем не менее к 1974 г. ожидается пуск ряда промышленных установок по производству синтетического рутила [176, 177].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Peintures, Pigments, Vernis*, 1969, v. 45, No 9, p. 623—631.
2. Klein J., Rechmann H. *Farbe+Lack*, 1967, Bd. 73, Nr 5, S. 417—424.
3. *Rubber Plast. Age*, 1969, v. 50, No 10, p. 775.
4. *Dioxyde de Titan "Kronos"*, 1958.
5. Пэйн Г. Технология органических покрытий. Пер. с англ., т. 2, М., Госхимиздат, 1963, 776 с.
6. Шампетье Г., Рабатэ Г. *Химия лаков, красок и пигментов*. Пер. с франц., т. II, М., Госхимиздат, 1962.
7. *Paint Manuf.*, 1950, v. 21, No 4, p. 120.
8. *Paint Manuf.*, 1955, v. 25, No 1, p. 28.
9. *Offic. Digest*, 1961, v. 33, No 433, p. 252.
10. *Deutsche Farben-Z.*, 1959, Bd. 13, Nr 2, S. 47.
11. *Paint Oil Colour J.*, 1970, v. 158, No 3761, p. 861.
12. *Europ. Chem. News*, 1965, v. 8, No 199, p. 6.
13. *Chem. Age*, 1965, v. 83, No 238, p. 315.
14. Япон. пат. 26617 РЖХим, 1971, 19115.
15. *Canad. Chem. Proc.*, 1961, v. 45, No 8, p. 72.
16. *Chem. Eng.*, 1956, v. 63, No 2, p. 136—140.
17. *Peintures, Pigments, Vernis*, 1957, v. 33, No 2, p. 161.
18. *Paint Manuf.*, 1957, v. 27, No 2, p. 76.
19. *Chem. Week*, 1962, v. 91, No 6, p. 73.
20. *Paintindia*, 1963, v. 12, No 12, p. 29—31.
21. *Rev. of Cur. Lit.*, 1966, v. 39, No 239, p. 1181.
22. *Ind. Finishing*, 1960, v. 12, No 140, p. 55.
23. *Ind. Eng. Chem.*, 1969, v. 61, No 7, p. 44.
24. *J. Mater. Sci.*, 1968, v. 3, No 3, p. 229.
25. Англ. пат. 1088924, 1967.
26. Пат. США 3275411, 1966.
27. *Chem. Ing. Techn.*, 1970, v. 43, No 8, p. 480.
28. *Chem. Eng. Progr.*, 1972, v. 68, No 4, p. 82.
29. *Farbe+Lack*, 1963, Bd. 69, Nr 3, S. 234.
30. *Chem. Eng. News*, 1971, v. 49, No 26, p. 10.
31. *Am. Paint J.*, 1971, v. 54, No 54, p. 29.
32. *Ind. Minerals*, 1972, No 53, p. 25.
33. *Chem. Eng.*, 1972, v. 79, No 9, p. 34—36.
34. *Europ. Chem. News*, 1970, v. 17, No 421, p. 26.
35. *Paint Oil Colour J.*, 1966, v. 150, No 3554, p. 1046.
36. *Sulphur*, 1968, No 74, p. 8.
37. *Sulphur*, 1971, No 95, p. 21.
38. *Ind. Minerals*, 1972, No 56, p. 7.
39. *L'Industria della Vernice*, 1971, v. 25, No 2, p. 20.
40. *Defazet-actuell*, 1972, Bd. 26, Nr 1, S. 49.
41. *Paint Manuf.*, 1972, v. 42, No 4, p. 33.
42. *Paint Manuf.*, 1972, v. 42, No 5, p. 20.



43. Farbe+Lack, 1972, Bd. 78, Nr 4, S. 403.
44. Chem. Eng. News, 1972, v. 50, No 1, p. 15.
45. Japan Chem. Rev., 1970, v. 30, p. 87.
46. Minerals Yearbook, 1947—1949, v. 1, p. 1178.
47. Chem. Eng. News, 1953, v. 31, No 17, p. 1824.
48. Minerals Yearbook, 1953, v. 1, p. 715, 76.
49. Minerals Yearbook, 1963, v. 1, 1231, 1327.
50. Oil Paint Drug Reporter, 1970, v. 197, No 9, p. 28.
51. Minerals Yearbook, 1968, v. 1, p. 637.
52. Am. Paint J., 1970, v. 54, No 53, p. 44.
53. Chem. Trade J., 1953, v. 132, No 3443, p. 13.
54. Chem. Age, 1949, v. 61, No 1565, p. 58.
55. Chem. Eng. News, 1956, v. 34, No 26, p. 3138.
56. Annual Abs of Statistics, 1966, No 103, p. 153.
57. Am. Paint J., 1948, v. 32, No 41, p. 41.
58. Chem. Eng. News, 1954, v. 32, No 38, p. 3800.
59. Chem. Eng. News, 1956, v. 34, No 26, p. 3138.
60. Minerals Yearbook, 1963, v. 1, p. 1328.
61. Chemische Industrie, 1966, Bd. 18, Nr 7, S. 406.
62. Europ. Chem. News, 1972, v. 22, No 545, p. 4.
63. Peintures, Pigments, Vernis, 1953, v. 29, No 2, p. 112—114.
64. Chemische Industrie, Bd. 12, Nr 1, S. 30.
65. Farbe+Lack, 1962, Bd. 68, Nr 10, S. 729.
66. Farbe+Lack, 1965, Bd. 71, Nr 9, p. 766.
67. Deutsche Farben-Z., 1970, Bd. 24, Nr 10, S. 503.
68. Am. Paint J., 1970, v. 54, No 53, p. 44.
69. Paint Oil Chem. Rev., 1955, v. 118, No 23, p. 18—20.
70. Караку Коре Токэй Нэмпо, 1967, т. 18, № 7, с. 18.
71. Minerals Yearbook, 1971, v. 1, p. 1082—1084.
72. БИКИ, 1970, № 113, с. 6.
73. Japan Chem. Week, 1971, v. 12, No 575, p. 7.
74. Defazet-actuell, 1971, Bd. 25, Nr 12, S. 656.
75. Chem. Age, 1972, v. 104, No 2748, p. 6.
76. Chem. Age, 1971, v. 103, No 2736/2737, p. 16.
77. Europ. Chem. News, 1972, v. 22, No 539, p. 10.
78. Information-Chimie, 1971, No 102, p. 79.
79. Chemische Industrie, 1971, Bd. 23, Nr 12, S. 841—843.
80. Farbe+Lack, 1968, Bd. 74, Nr 1, S. 46—50.
81. Chemische Technik, 1971, Bd. 23, Nr 11, S. 697—699.
82. Europ. Chem. News, 1972, v. 22, No 545, p. 4.
83. Chem. Age, 1972, v. 104, No 2755, p. 9.
84. Chem. Marketing Report., 1972, v. 201, No 18, p. 4.
85. Chimie des peintures, 1971, v. 34, No 11, p. 450.
86. Chemische Industrie, 1972, Bd. 24, Nr 5, S. 299.
87. Am. Paint J. Conv. Daily, 1971, v. 56, No 15, p. 19; No 20, p. 27.
88. Chem. Marketing Reporter, 1972, v. 201, No 13, p. 3.
89. Ind. Minerals, 1972, No 56, p. 25, 28.
90. Chem. Marketing Reporter, 1972, v. 202, No 24, p. 9; Europ. Chem. News, 1973, v. 23, No 582, p. 8.
91. БИКИ, 1970, № 113, с. 6.
92. Europ. Chem. News, 1969, v. 15, No 384, p. 6.
93. БИКИ, 1966, № 16, с. 7.
94. Farbe+Lack, 1968, Bd. 74, Nr 1, S. 93.
95. Chemische Rundschau, 1971, Bd. 24, Nr 50, S. 1303.
96. Chem. Age, 1970, v. 100, No 2635, p. 20.
97. Chem. Age, 1970, v. 100, No 2675, p. 27.
98. БИКИ, 1972, № 53, с. 5; № 77, с. 6.
99. Chem. Age, 1968, v. 98, No 2546, p. 10.
100. Chem. Age, 1963, v. 90, No 2307, p. 465.
101. Europ. Chem. News, 1969, v. 16, No 408, p. 60.
102. Sulphur, 1969, No 85, p. 32.
103. Chem. Ind., 1969, No 30, p. 1000.
104. Chem. Age, 1971, v. 102, No 2692/2693, p. 22.
106. Europ. Chem. News, 1972, v. 22, No 558, p. 26.
107. Chem. Age Survey, 1972, v. 104, No 274, p. 27.
108. L'Industrie Chimique, 1955, v. 42, No 461, p. 405.
109. Europ. Chem. News, 1969, v. 15, No 364, p. 36.
110. Chem. Age, 1969, v. 99, No 2619, p. 13.
111. БИКИ, 1970, № 113, с. 6.
112. Europ. Chem. News, 1971, v. 19, No 460, p. 28.
113. Europ. Chem. News, 1973, v. 23, No 572, p. 6.
114. Chemische Industrie, 1972, Bd. 24, Nr 2, p. 95.
115. Chem. Age, 1972, No 2742, p. 19.
116. Chemische Industrie, 1970, Bd. 22, Nr 12, S. 47.
117. Sulphur, 1970, v. 90, p. 21.
118. Sulphur, 1972, v. 98, p. 40.
119. Europ. Chem. News, 1971, v. 19, No 460, p. 14.
120. Farbe+Lack, 1960, Bd. 66, No 12, p. 724—725.
121. БИКИ 1964, № 75, с. 4.
122. Eng. Mining J., 1970, v. 171, No 8, p. 156.
123. Japan Chem. Week, 1971, v. 12, No 558, p. 1.
124. Japan Chem. Week, 1970, v. 11, No 521, p. 8.
125. Japan Chem. Week, 1969, v. 10, No 459, p. 1.
126. БИКИ 1970, № 113, с. 6.
127. L'Industrie Chimique, 1951, v. 38, No 407, p. 163.
128. Titan. Abs. Bull., 1956, v. 1, No 7, p. 364—366.
129. Ind. Eng. Chem., 1954, v. 46, No 6, p. 1113.
130. Chemische Industrie, 1959, Bd. 11, Nr 4, S. 198.
131. Am. Paint J., 1956, v. 40, No 20, p. 58.
132. Paintindia, 1957, v. 7, No 6, p. 29—31.
133. Chem. Eng. News, 1971, v. 49, No 2, p. 13.
134. Paint Manuf., 1952, v. 22, No 2, p. 77.
135. Titan Abs. Bullet. 1957, v. 3, No 3, p. 293.
136. Chem. Trade J., 1964, v. 55, No 4022, p. 55.
137. БИКИ, 1964, № 116, с. 6.
138. Paint Varn. Prod., 1965, v. 41, No 12, p. 813.
139. Sulphur, 1970, No 89, p. 41.
140. Paint, Oil, Colour J., 1971, v. 160, No 3796, p. 158.
141. Chem. Age, 1951, v. 64, No 1651, p. 361.
142. Minerals Yearbook, 1963, v. 1, p. 1232.
143. Sulphur, 1967, No 70, p. 9.
144. БИКИ, 1971, № 70, с. 7.
145. Chim. et Ind., 1971, v. 35, No 6, p. 3.
146. Paint Oil Colour J., 1971, v. 160, No 3792, p. 8.
147. Ind. Minerals, 1972, No 52, p. 32.
148. Eng. Mining J., 1970, v. 171, No 8, p. 154.
149. Canad. Mining J., 1972, v. 93, No 2, p. 124—127.
150. Ind. Minerals, 1972, No 58, p. 26.
151. Chem. Eng. News, 1958, v. 36, No 1, p. 96.
152. Ind. Minerals, 1971, No 52, p. 31.
153. Am. Paint J., 1963, v. 47, No 49, p. 36.
154. Titan. Abs. Bull., 1957, No 9, p. 2335.
155. Chem. Market Abs., 1972, v. 64, No 1, p. 19.
156. Chem. Eng. News, 1964, No 28, p. 41.
157. БИКИ, 1962, № 83, с. 5.
158. БИКИ, 1969, № 67, с. 5.
159. Sulphur, 1967, N 70, p. 9.
160. Europ. Chem. News, 1971, v. 19, No 478, p. 8.
161. Farbe+Lack, 1969, Bd. 75, No 3, S. 283.
162. Ind. Minerals, 1972, No 59, p. 7.
163. Chemische Industrie, 1972, Bd. 24, Nr 4, S. 242.
164. Chem. Marketing Reporter, 1972, v. 201, No 23, p. 30.
165. БИКИ, 1963, № 100, с. 4.
166. Brit. Chem. Eng., 1969, v. 14, No 6, p. 755.
167. Paint, Oil Colour J., 1970, v. 157, No 3721, p. 314.
168. Eng. Mining J., 1969, v. 170, No 3, p. 165.
169. Chem. Proc. Eng., 1969, v. 50, No 7, p. 9.
170. Eng. Mining J., 1969, v. 170, No 11, p. 94, 95.
171. Europ. Chem. News, 1971, v. 20, No 503, p. 44.
172. Polymer, Paint Colour J., 1972, v. 161, No 3809, p. 46.
173. Europ. Chem. News, 1972, v. 21, No 521, p. 19.
174. Europ. Chem. News, 1971, v. 19, No 486, p. 4.
175. Japan Chem. Week, 1971, v. 12, No 579, p. 1.
176. Eng. Mining J., 1971, v. 172, No 8, p. 128.
177. Sulphur, 1972, No 102, p. 14.



## Способы получения уретановых масел и уралкидов

(Обзор литературы)

И. А. ПРОНИНА, ф. Н. ГВОЗДЕВА

(ГИПИ ЛКП)

Значение полиуретанов в качестве связующих для лакокрасочных материалов возрастает из года в год [1—6]. Это объясняется высокими физико-механическими и защитными свойствами уретановых покрытий (Пк), а также намечающейся тенденцией к снижению стоимости исходных изоцианатов.

Уралкидные смолы (УС) являются одним из основных типов полиуретановых связующих для лакокрасочных материалов. В настоящее время в США потребление УС составляет ~50% от общего потребления полиуретанов [7], в Англии использование уралкидных смол и уретановых масел (УМ) за последние годы возросло почти до 10 тыс. тонн, причем доля уретановых алкидов в общем количестве выпускаемых жирных алкидных смол, применяемых для декоративных глянцевых красок, тоже увеличивается, что объясняется рядом преимуществ в свойствах уралкидных материалов по сравнению с алкидными [8].

Широкое распространение уралкидных материалов можно объяснить доступностью исходного сырья, менее высокой их стоимостью по сравнению с другими типами полиуретанов, а также простотой изготовления и удобством работы с ними (однокомпонентность, отсутствие токсичности, легкость пигментирования).

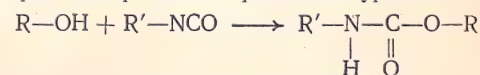
В общем виде УМ могут рассматриваться как алкидные смолы, в которых двухосновная кислота полностью замещена диизоцианатом; в УС имеет место частичная замена двухосновной кислоты изоцианатом.

Синтез уретановых масел и уралкидных смол осуществляется двухступенчатым способом:

1 стадия — получение гидроксилсодержащего сложного олигоэфира, модифицированного растительными маслами или их кислотами. Вначале известными способами осуществляют переэтерификацию масел или этерификацию их жирных кислот полиолами [18, с. 314—321; 19, с. 12—20; 20]. В случае получения УС проводят дополнительную этерификацию продукта алкоголиза растительного масла дикарбоновой кислотой, чаще всего фталевым ангидридом. При осуществлении стадий алкоголиза масла полиолом необходимо использовать катализаторы, такие как свинцовый глет, нафтенат кальция и др., которые в дальнейшем при получении УМ или УС не вызовут побочных реакций — тримеризацию и димеризацию изоцианатов [21, с. 131—134].

Установлено, что качество УМ зависит от содержания моно-, ди- и триглицеридов. Свойства УМ, полученных из глицеридов льняного масла и толунлендинзоцианата с содержанием моноглицеридов ниже 48% (при содержании диглицеридов 42–45%), оказались неудовлетворительными. При повышении в продуктах гидролиза содержания моноглицеридов > 53% и снижении содержания диглицеридов до 16% качество УМ значительно улучшается. Увеличение содержания диглицеридов за счет моноглицеридов во всех случаях неблагоприятно сказывается на качестве уретановых масел [20].

2 стадия — получение уретанового масла или уралкидной смолы путем взаимодействия гидроксилсодержащего олигоэфира с диизоцианатом; при этом протекает реакция образования уретана:

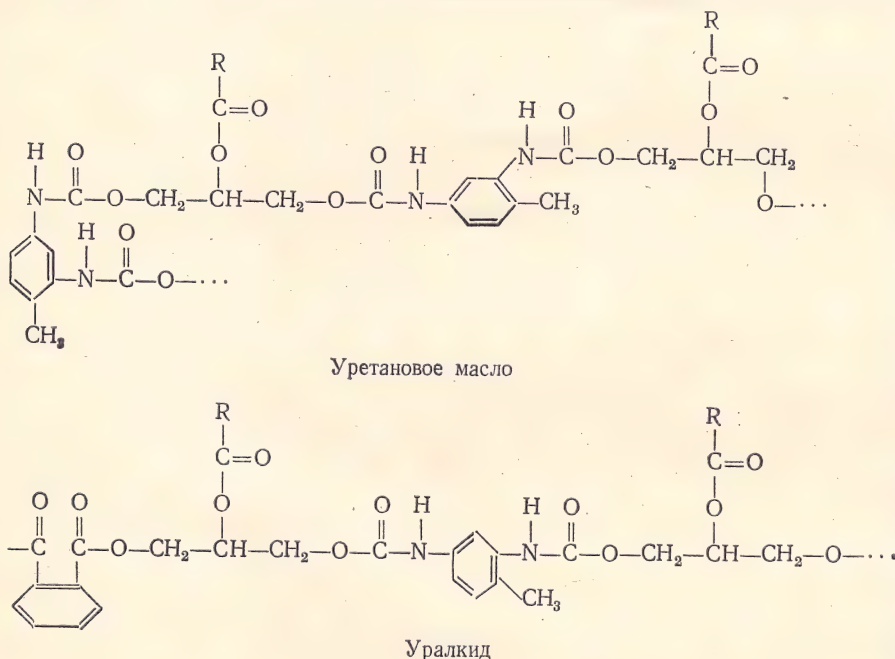


Обычно эту стадию проводят в токе инертного газа и в среде растворителей (уайт-спирит, ксилол) в зависимости от типа уралкидного материала (жирности, строения масла, функциональности спирта и т. д.). Рекомендуется самая различная температура синтеза уралкида от 37 до 120 °С [22—24].

Реакцию ведут до содержания изоцианатных групп  $\leq 0,5\%$ . Обычно процесс протекает за 3–6 ч в зависимости от температуры. Для увеличения скорости реакции между гидроксильной группой олигоэфира и диизоцианатом рекомендуют вводить катализаторы — металлоорганические соли четырехвалентного олова, свинца и другие [25]. Однако в присутствии катализаторов полностью завершить реакцию образования уралкида не удастся, содержание изоцианатных групп в готовом продукте колеблется от 0,2 до 0,5%. Последнее обстоятельство значительно снижает стабиль-

ность уралкидных материалов при их хранении в результате протекания различных реакций, приводящих к превращению свободных изоцианатных групп [21].

Для получения более стабильных уралкидных материалов рекомендуется в конце процесса вводить обрыватели цепи — соединения, обладающие по отношению к изоцианатам значительно более высокой реакционной способностью, чем гидроксилсодержащие олигоэфиры. С этой целью используются одноатомные спирты, первичные и вторичные амины, а также вода [26]. Количество обрывателей цепи колеблется от 1 до 3%. Контроль реакции осуществляют главным образом по со-



где R — радикал ненасыщенной жирной кислоты.

Наличие карбоаматной (уретановой) связи приводит к значительному изменению свойств Пк по сравнению с алкидами аналогичной жирности.

Покрывают на основе УМ и УС отличаются высокой скоростью высыхания, твердостью и химической стойкостью [9]. Эти материалы используют в быстросохнущих промышленных грунтовках, лаках по дереву, эмалях различного назначения [10–14].

Условия получения уралкидных материалов описаны довольно подробно в ряде исследований и патентов [15—17].



Таблица 1

| Характеристика продуктов и пленок                       | ГЛ   |      |      | ПЭ   |      |      | МГ   |      |      |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Молярное соотношение спирт:масло                        | 1,2  | 1,55 | 2,1  | 0,9  | 1,0  | 1,2  | 0,62 | 0,75 | 0,86 |
| Эквивалент толуилендиизоцианата, %                      | 79   | 79   | 72   | 81   | 80   | 74   | 90   | 84   | 80   |
| Содержание толуилендиизоцианата, вес. %                 | 19,9 | 23,8 | 26,9 | 20,7 | 21,7 | 23,0 | 16,3 | 17,7 | 19,2 |
| Продолжительность высыхания, мин                        | 120  | 75   | 60   | 90   | 60   | 60   | 120  | 105  | 90   |
| Твердость пленки по Сварду через 14 сут после нанесения | 24   | 40   | 42   | 31   | 39   | 41   | 31   | 36   | 38   |
| Стойкость пленки к 3%-ному раствору NaOH, мин           | 75   | 360  | 390  | 210  | 330  | 480  | 90   | 210  | 240  |

держанию изоцианатных групп, определяемых методом аминного эквивалента [34—36] или ИКС [27]. Иногда в исследовательских работах ход реакции образования уралкида контролируют методом тонкослойной хроматографии по исчезновению моно- и диглицеридов [15].

Свойства УМ и УС зависят от типа применяемого масла, жирности, строения полиатомного спирта, количества гидроксильных групп и функциональности олигоэфира, а также строения и количества диизоцианата.

**Масла.** В качестве жирнокислотной части уралкидных материалов используют высыхающие и полувсыхающие масла: льняное, соевое, подсолнечное [15], сафровое [28], дегидрированное касторовое (ДКМ) [15], масло семян табака [29], сардин, жирные кислоты таллового масла [30, 31] и др. Выбор типа масла определяется областью применения смол и экономическими соображениями [31].

Системы, содержащие УМ на основе льняного масла, образуют более твердые пленки с лучшей стойкостью к истиранию по сравнению с уралкидными материалами на основе других типов масел и хорошей химстойкостью, поэтому они рекомендуются, например, для окраски полов. УМ, модифицированные соевым маслом или смесью соевого масла и ДКМ, а также их жирными кислотами, обеспечивают более высокую светостойкость Пк, чем в случае УМ, полученных на основе льняного масла.

Указанные УМ используют для получения лаков, предназначенных для окраски светлых деревянных поверхностей, а также эмалевых красок.

УМ, модифицированные сафровым маслом, дают быстро высыхающие твердые пленки с минимальной степенью желтизны.

Применение таллового масла, содержащего не более 5% смоляных кислот, дает возможность получать дешевые светостойкие пленки с высокой твердостью. Скорость высыхания и

ряд других свойств зависят в значительной степени от жирности смолы.

УМ, содержащие 63—70% жирных кислот и соответственно 22—17% диизоцианата, рекомендуются для систем, наносимых кистью. УМ средней жирности (около 55—63% жирных кислот) дают системы, высыхающие очень быстро, и могут использоваться для Пк, наносимых различными промышленными методами.

Изучены условия синтеза УМ и УС из масла диморфотека (ДМО), получаемого из семян бархатцев [32].

Описаны свойства УМ, полученных из предварительно полимеризованных масел, и проведено сопоставление их свойств со свойствами УМ на основе сырых масел [17]. Установлено, что замена сырых масел полимеризованными снижает скорость высыхания и стойкость пленок к истиранию. Кроме того, УМ из полимеризованных масел быстрее желтеют по сравнению с уралкидами на основе сырых масел.

**Полиспирты.** Строение многоатомного спирта в значительной степени определяет свойства УМ и УС. При использовании в качестве исходного компонента масла глицерин автоматически присутствует в уралкидном материале. Глицерин может также быть использован как многоатомный спирт, но применение пентаэритрита способствует образованию более быстросохнущих и твердых Пк. Пентаэритрит может добавляться в смеси с другими многоатомными спиртами. Модификация триметилпропаном и триметилэтаном способствует получению материалов, характеризующихся улучшенным блеском и химстойкостью.

Свойства УМ, полученных из продуктов переэтерификации льняного масла пентаэритритом (ПЭ), глицерином (ГЛ) и метилглюкозидом (МГ), приведены в табл. 1 [17].

Видно, что скорость высыхания и химическая стойкость пленок зависят как от характера применяемого для переэтерификации спирта, так и от его количества. Более низкую ще-

Таблица 2

| Масло         | Полиол                           | Гидроксильное число, мг КОН/г | Вязкость практическая, П | Продолжительность высыхания |               | Твердость при царапании | Продолжительность выдержки (без изменения) в растворе NaOH, ч |        |
|---------------|----------------------------------|-------------------------------|--------------------------|-----------------------------|---------------|-------------------------|---|--------|
|               |                                  |                               |                          | Практическое, мин           | Полное, ч     |                         | %-ном   | 5%-ном |
| Льняное       | Глицерин                         | 228,9                         | 3,4                      | 20                          | 0,45          | 700                     | 150   | 76     |
|               | Триметилпропан                   | 223,8                         | 2,25                     | 30                          | 2,40          | 600                     | 150   | 50     |
|               | Глицерин + пентаэритрит          | 173,2                         | 1,25                     | 10                          | 0,40          | 700                     | 1,0   | 1,30   |
|               | Глицерин + полиэтиленгликоль-400 | 219,9                         | 2,0                      | 10                          | 0,30          | 800                     | 24  | 2,5    |
|               | Глицерин                         | 196,7                         | 2,0                      | 30                          | 4,00          | 600                     | 9   | 4      |
| Сафровое      | Сефролен                         | 229,9                         | 3,0                      | 25                          | 1,30          | 800                     | 150   | 50     |
|               | Глицерин                         | 212,2                         | 2,0                      | 40                          | 3,10          | 700                     | 150   | 50     |
|               | Триметилпропан                   | 170,1                         | 1,25                     | 10                          | 0,40          | 900                     | 0,55  | 0,20   |
|               | Глицерин + пентаэритрит          | 218,1                         | 1,65                     | 10                          | 0,45          | 700                     | 10,00   | 2,00   |
|               | Глицерин + полиэтиленгликоль-400 |                               |                          |                             |               |                         |   |        |
| ДКМ           | Глицерин                         | 242,5                         |                          |                             | Желатинизация |                         |   |        |
|               | Глицерин                         | 176,3                         | 2,00                     | 30                          | 3,00          | 600                     | 30,00   | 9,00   |
|               | Триметилпропан                   | 224,5                         | 3,70                     | 10                          | 0,30          | 1000                    | 150,00  | 50,00  |
| ДКМ + льняное | Глицерин + пентаэритрит          | 230,1                         | 3,50                     | 0,5                         | 0,15          | 1000                    | 20  | 500    |
|               | Глицерин                         | 181,9                         | 2,75                     | 0,8                         | 0,40          | 700                     | 150,00  | 9,00   |
|               | Глицерин                         | 220,4                         | 2,50                     | 15                          | 0,45          | 700                     | 150,00  | 12,00  |



лочестойкость Пк при меньших количествах взятого для переэтерификации спирта авторы объясняют более высоким содержанием в готовом продукте триглицеридов.

Влияние строения исходного масла и полиатомного спирта на свойства УМ изучалось [15] путем варьирования в широких пределах соотношения масло:спирт. В качестве масел были обследованы льняное, ДКМ, сафроловое, в качестве полиатомных спиртов — глицерин, триметилолпропан, пентаэритрит, полиэтиленгликоль с мол. весом 400. Для получения УМ использовался 2,4-толуилендиизоцианат. Алкоголиз каждого масла проводили как с триметилолпропаном, так и с пентаэритритом при одном и том же соотношении масла и спирта, выбранном для определенного гидроксильного числа. Были также проведены эксперименты со смесями глицерин:пентаэритрит и глицерин:полиэтиленгликоль-400 при выбранном соотношении масла и многоатомного спирта. В некоторых опытах исследовалась смесь льняного масла с ДКМ.

Свойства продуктов алкоголиза масел, а также свойства уретановых масел приведены [15] в табл. 2.

Данные табл. 2 показывают, что гидроксильное число продуктов алкоголиза служит фактором, позволяющим регулировать свойства уретановых Пк. Из числа исследуемых масел наилучшие свойства пленок давало ДКМ. Однако уретаны на его основе имели высокую вязкость и поэтому для алкоголиза глицерином использовали смеси ДКМ и льняного масла. В этом случае УМ имели удовлетворительную вязкость и образовывали Пк хорошего качества. Аналогичные результаты получены в работе [29]. Оптимальные свойства УМ получали из смеси соевого масла и ДКМ в соотношении 4:1 или 10:1.

Интересными представляются работы по получению нового типа уралкидов на основе простых полиэфиров многоатомных спиртов, модифицированных растительными маслами [6, 9]. Описаны условия получения этих уралкидов — соотношение компонентов, температура, катализаторы а также данные по испытаниям покрытий [25], которые характеризуются высокой твердостью и эластичностью, а главное — стойкостью к перепадам температур, что выгодно отличает их от Пк на основе обычных уралкидов. При этом свойства Пк в значительной степени зависят от количества изоцианата: меняя соотношение изоцианата и полиэфира (в пределах 16—24%), можно получить Пк с различными физико-механическими характеристиками — от твердых и жестких до весьма эластичных.

Модификация УМ полигликолями дает возможность получать покрытия с высокими твердостью и скоростью высыхания. Количество гликолей обычно находится в пределах 3—18%, количество диизоцианата эквивалентно количеству гидроксильных групп [33, 34]. В качестве полигликолей рекомендуется использовать полиэтилен- и полипропиленгликоли различного молекулярного веса, пропиленгликоль, бутандиол.

Некоторые свойства указанных УМ приведены в табл. 3.

Таблица 3

| Льняное мас-<br>ло, % | Пентаэритрит,<br>% | Полигликоль                            |       | Толуиленди-<br>изоцианат, % | Скорость<br>высыхания, ч |        |
|-----------------------|--------------------|--|-------|-----------------------------|--------------------------|--------|
|                       |                    | Тип                                    | %     |                             | от пыли                  | полное |
| 51,25                 | 6,9                | Полиэтиленгликоль<br>(мол. вес 150)    | 11,65 | 30                          | 0                        | 42     |
| 54,5                  | 7,3                | Полипропиленгликоль<br>(мол. вес 250)  | 12,3  | 26,0                        | 0                        | 21     |
| 47,75                 | 6,3                | Полипропиленгликоль<br>(мол. вес 425)  | 21,7  | 24,1                        | 4                        | 24     |
| 50,25                 | 6,75               | Полипропиленгликоль<br>(мол. вес 1025) | 22,8  | 20,2                        | 0                        | 16     |

Следует отметить, что увеличение количества полигликоля ведет к ухудшению водостойкости.

**Диизоцианаты.** Основным диизоцианатом, используемым для получения УМ и УС, является 2,4-толуилендиизоцианат или смесь изомеров 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианата в соотношении 80:20 и 65:35. Установлено, что свойства уралкидных Пк в основном зависят больше от количества уретановых связей, чем от сшивки по двойным связям [35]. В случае применения толуилендиизоцианата оптимальное отношение  $\text{NCO}/\text{OH}=0,9; 0,99$ . При этом уралкиды содержат 16—18% изоцианата и пленка обладает высокой ударной прочностью

и стойкостью к старению. При повышении содержания изоцианата до 22—24% получают лаки, пленки которых отличаются высокой твердостью. При содержании изоцианата <15% Пк имеет невысокую твердость, а >24% — оно слишком хрупкое [18—22].

Несмотря на ряд значительных преимуществ в свойствах уралкидных материалов на основе ароматических изоцианатов (по сравнению с алкидными материалами), они имеют существенный недостаток: пленка их недостаточно светостойка.

Установлено, что твердость и адгезия Пк повышаются по мере возрастания числа уретановых групп в молекуле эфируретана, но одновременно увеличивается склонность Пк к пожелтению. Она максимальна у продуктов на основе льняного масла [36]. Правильный подбор жирнокислотной части смолы в некоторой степени может улучшить светостойкость. Кроме того, введение небольших количеств фталевого ангидрида, т. е. получение уралкидной смолы, приводит к снижению степени пожелтения [37].

Уралкиды на 2,6-изомере дают более светостойкие и эластичные, но менее стойкие к истиранию Пк, чем уралкиды на 2,4-изомере [37].

Пожелтение пленок уралкидных материалов на основе ароматических диизоцианатов под действием УФ-облучения обусловлено рядом факторов [37, 7]:

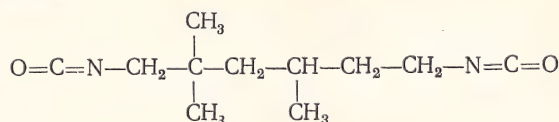
— изменение цвета возникает в результате окисления концевых аминогрупп, образующихся в системах за счет реакции изоцианата с водой;

— образование хромофорных групп после разрыва карбаматных связей;

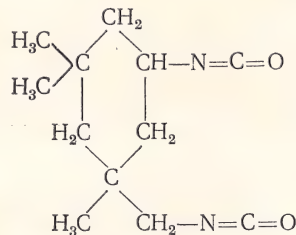
— высокая реакционная способность неустойчивого водородного атома в карбаматной связи.

Устранение склонности к пожелтению уретановых полимеров возможно путем применения алифатических и циклоалифатических диизоцианатов [38, 7]. Светостойкость пленок в этом случае объясняется отсутствием адсорбции лучей с длиной волны 300—400 мкм. Однако следует помнить, что светостойкие полиуретановые Пк не являются светофильтрами и для защиты от света, например деревянной поверхности, необходимо применять соответствующие грунты [39].

В настоящее время синтезированы ряд алифатических и циклоалифатических диизоцианатов, которые могут использоваться для получения нежелтеющих УМ и УС. Фирма Veba Chemie (ФРГ) производит два светостойких диизоцианата: алифатический марки ТМД1—2,2,4(2,4,4)-триметилгексаметилендиизоцианат

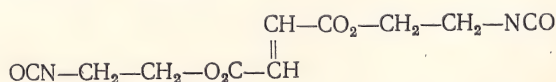


и циклоалифатический IPDI [40—42] — 3-изоцианатометил-3,5,5-триметилциклогексилдиизоцианат (изофорондиизоцианат)



Фирмой BASF (ФРГ) выпускается циклоалифатический диизоцианат — 4,4'-метилен-бис(циклогексил)диизоцианат [43], покрытия на основе которого длительное время сохраняют цвет и высокий глянец. Описаны алкидные смолы, модифицированные этим изоцианатом [44].

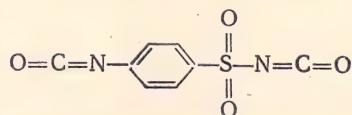
Для получения уралкидных смол используются [45, 46] гидрированный 2,4-толуилендиизоцианат, т. е. 2,4-диизоцианат-метилциклогексил и бис-(2-изоцианата этил)фумарат, имеющий следующее строение:





Согласно патентам фирмы Bayer (ФРГ), при синтезе уралкидов горячей сушки кислотного отверждения в качестве изоцианата используют алкоксиалкилендиизоцианаты [47—51], например, метоксиметилизоцианат  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{NCO}$ . Уралкиды горячей сушки могут быть получены также из циклических многоатомных спиртов, многоосновных кислот и триоксисилкизоцианурата [52].

Проводилась работа по синтезу уралкидов на основе бензолсульфонилоизоцианата, обладающих повышенной цветостойкостью [53]:



Процесс получения высыхающих, не содержащих ароматических изоцианатов уретановых масел осуществлен при взаимодействии гидроксилсодержащего неполного эфира, ненасыщенной жирной кислоты с органическим диалкилоидсодержащим соединением и цианатом металла [54]. Покрытия на основе этих алкидов по дереву и другим подложкам отличаются высокой атмосферостойкостью.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Dean I. C. Chemical Economics Handbook. Symposium in Bruxelles, March 1971, p. 552.
- Brushwell W., Reports, Am. Paint J., 1970, v. 55, p. 21, 74.
- Brushwell W., Reports, Am. Paint J., 1970, v. 55, p. 25, 81.
- Butler J. M. Farbe+Lack, 1968, Bd. 74, Nr 8, S. 767—773.
- Mann A. Paint Varn. Prod., 1969, v. 55, No 1, p. 27—35.
- Levinson S. B. Am. Paint J., 1969, v. 54, No 43, p. 76—93.
- Taft D., Mohar G. J. Paint Technol., 1970, v. 42, No 550.
- Paint, Oil, Colour J. Resins Supplement, 1969, v. 155, No 3687, p. 13.
- Bayer Information für das Lackgebiet, 1968.
- Farbe+Lack, 1968, Bd. 74, Nr 2, S. 124a.
- Deutsche Farben-Z., 1967, Bd. 21, Nr 12, S. 593—598.
- Paint Manuf., 1968, v. 38, No 5, p. 57—58.
- Surface Coating, 1968, v. 4, No 1, p. 31—32.
- Misra P., Sivasamban M. A. Paint Manuf., 1971, v. 41, No 12, p. 30—32.
- Ind. Vernic. Ch. 3, 1966, p. 20; Verniciature, 1966, No 3, p. 11—15.
- Wilson G., Stanton J. M. Offic. Digest, 1960, v. 32, No 21, p. 242—250.
- Rheineck A. E., Bergseth R., Sreemvasan B. J. Am. Oil Chem. Soc., 1969, v. 46, No 9, p. 447—451.
- Дринберг А. Я. Технология пленкообразующих веществ. М.-Л., Госхимиздат, 1948. 719 с.
- Паттон Т. К. Технология алкидных смол. Пер. с англ. Под ред. К. П. Беляевой. М., «Химия», 1970. 127 с.
- Misra J. P., Sivasamban M. A. Paint Manuf., 1971, v. 41, No 9, p. 46—47.
- Саундерс Дж., Фриш К. Химия полиуретанов. Пер. с англ. Под ред. д.х.н. С. Г. Энтелеса. М., «Химия», 1968. 469 с.
- Англ. пат. 1059936, 1969.
- Пат. ФРГ 1301568, 1969.
- Фр. пат. 1449855, 1965.
- Sanderson F. T. Paint Technol., 1966, v. 30, No 4, p. 14—22.
- Пат. США 3318828, 1967.
- Am. Soc. for Testing Materials, Filad., Pa. Method, D-16-38-59T.
- Bailey M. E. e. a. Ind. Eng. Chem., 1956, v. 48, No 4, p. 794—797.
- Jolley A. C. J. Oil Colour Chem. Assoc., 1964, v. 47, No 12, p. 919—938.
- Англ. пат. 731793, 1956.
- ICI Technical Information "Urethane Oils from Suprasec 2100 and Suprasec 2200", 1966.
- J. Paint Technol., 1969, v. 33, No 10, p. 27—29.
- Пат. США 3022326, 1962.
- Пат. США 3022397, 1962.
- Bailey M. E. e. a. Offic. Digest, 1960, v. 32, No 426, p. 984—1001.
- Rheineck A. E., Shulman S. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1968, Bd. 70, Nr 6, S. 409—413.
- Meckbach D. Double liaison, 1966, No 136, p. 1539—1545.
- Wagner K., Mennicken G. VI FATIPEC Congress, Wiesbaden, 1962, p. 289.
- Mennicken G. Paint Technol., 1964, v. 28, No 11, p. 30—32.
- Paint Technol., 1970, v. 34, No 4, p. 56—57.
- Paint Manuf., 1970, No 4, p. 95.
- Am. Paint J., 1969, v. 53, No 40, p. 69.
- Kaplan M., Wooster G. J. Paint Technol., 1969, v. 41, No 537, p. 551—557.
- Пат. США 3458459, 1969.
- Пат. США 3345388, 1967.
- Англ. пат. 1059936, 1968.
- Англ. пат. 1181880, 1970.
- Пат. ФРГ 1270718, 1969.
- Пат. ФРГ 1270719, 1969.
- Пат. США 3455857, 1969.
- Голланд. пат. 6707497, 1969.
- Англ. пат. 1126498, 1970.
- J. Paint Technol., 1967, v. 39, No 508, p. 255.
- Пат. США 3553122, 1971.

УДК 667.644.3:621.319.7

## Электростатические распылители с источниками питания пониженного напряжения

(Обзор иностранных патентов)

С. Д. КОРЯГИНА, Г. А. НЕСТЕРОВ, М. К. ДУБИНИН

(НПО «Лакокраскокрытие»)

Совершенствованию ручных гидро (безвоздушно)- и пневмо-электростатических распылителей (Р) посвящены патенты многих авторов. При этом многие разработки направлены на решение проблемы безопасности обслуживания электроокрасочного оборудования, снижения пожарной опасности и упрощения конструкции путем применения в установках источников питания с сравнительно низким напряжением (10—15 кВ вместо обычных 60—90 кВ) без снижения эффективности зарядки лакокрасочного материала.

В патенте [1] предложен пневмоэлектростатический Р, в котором для зарядки краски используется напряжение порядка 5—10 кВ. В этом Р (рис. 1) предусмотрен L-образный коронирующий электрод 1, изготовленный из проволоки диаметром 0,381—0,635 мм. Заостренный конец электрода направлен на сопло 2, имеющее заземленный металлический диск 3. При подаче напряжения между электродом и диском возникает коронный разряд, направленный навстречу движущимся частицам краски. При этом около сопла возникает высокая кон-



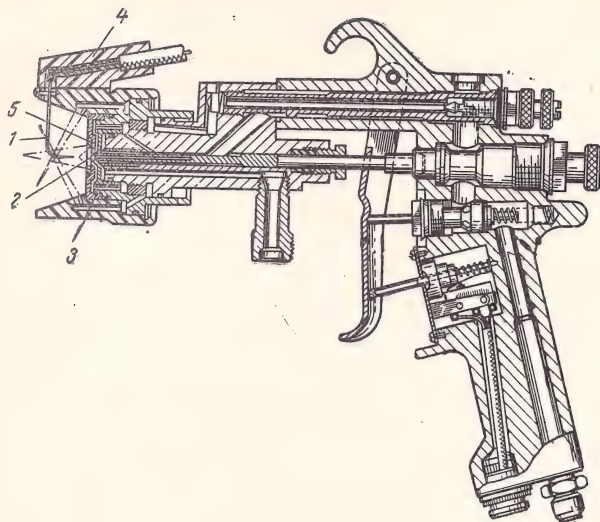


Рис. 1. Пневмоэлектростатический распылитель:

1 — коронирующий электрод; 2 — сопло; 3 — металлический диск; 4 — распылительная головка; 5 — отверстия для выпуска сжатого воздуха.

центрация ионов воздуха, за счет которых происходит зарядка частиц. Для устранения попадания краски на распылительную головку 4 вокруг сопла имеется ряд отверстий 5 для выпуска сжатого воздуха с целью создания воздушной рубашки.

Напряжение 8—12 кВ применяется в Р фирмы Gourdine Systems [2—5]. В нем для зарядки лакокрасочного материала используется специальная насадка, которая монтируется на головку Р (рис. 2). С помощью этой насадки можно быстро преобразовать обычный пневматический или безвоздушный распылитель 1 в электростатический. Насадка состоит из корпуса 2 с патрубком 3 и коронирующего электрода 4. Заостренный конец электрода направлен на распылительную головку 5 и расположен по оси выхода потока краски на расстоянии 6—12,5 мм от сопла 6. При подаче напряжения у острого электрода возникает коронный разряд, направленный навстречу движущимся частицам краски. При этом, как отмечают авторы изобретения, время пребывания частиц краски в поле коронного разряда увеличивается и поэтому величина заряда на них возрастает.

Аналогичный метод зарядки распыленных частиц применен в Р, описанном в патенте [6]. Здесь также используется L-образный коронирующий электрод, острие которого направлено навстречу соплу. Для предотвращения возникновения искрового разряда в Р предусмотрен выключатель, благодаря которому подача напряжения на коронирующий электрод возможна только после включения сжатого воздуха.

В ряде работ предложен метод зарядки током высокого напряжения, получаемого с помощью электрогазодинамического (ЭГД) генератора, смонтированного в корпусе распылителя\*. При этом к Р подается напряжение порядка 5—10 кВ, которое повышается до 50—80 кВ при прохождении сжатого воздуха через распылитель.

На рис. 3 приведена конструкция Р [8] со встроенным ЭГД-генератором фирмы Electrogasdynamics, предназначенного для нанесения краски гидроэлектростатическим распылением под давлением от 20 до 210 кгс/см<sup>2</sup> [8]. ЭГД-генератор 1 представляет собой удлиненную трубку 2 из электроизоляционного материала, имеющую со стороны входа сжатого воздуха коническое отверстие, сопрягающееся далее с цилиндрическим отверстием диаметром 2,5 мм, которое в свою очередь постепенно расширяется к выходу. В месте сопряжения конического отверстия с цилиндрическим установлен металлический электрод 3 в виде кольца, по оси которого размещен коронирующий игольчатый электрод 4. Между кольцевым и коронирующим электродами с помощью генератора возбуждения напряжением 5—10 кВ (расположен вне Р) поддерживается разность потенциалов, что обуславливает возникновение коронного разря-

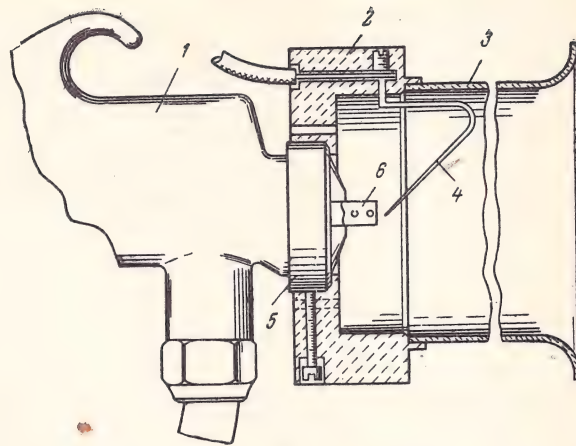


Рис. 2. Насадка-преобразователь:

1 — пневматический распылитель; 2 — корпус из диэлектрика; 3 — патрубок; 4 — коронирующий электрод; 5 — распылительная головка; 6 — сопло.

да, который ионизирует поток сжатого воздуха, проходящий через ЭГД-генератор. Сжатый воздух под давлением 2,8—5,3 кгс/см<sup>2</sup> подается к распылителю по шлангу 5, внутри которого размещен изолированный провод 6 для подачи напряжения возбуждения на коронирующий электрод. Ионизированный поток сжатого воздуха, проходя ЭГД-генератор с околосвуковой скоростью, отдает свои заряды собирательному электроду 7, а тот — зарядному устройству 8 распылителя. Отработанный воздух выбрасывается в атмосферу через специальный канал 9, сделанный в рукоятке Р. Для получения качественного покрытия в начальный момент распыления Р снабжен устройством, которое позволяет быстро открывать клапан сопла. С этой целью в рукоятке на пути подачи сжатого воздуха в генератор встроены пневмоцилиндр 10, поршень 11 которого связан со штоком 12 клапана. Сжатый воздух подается в пневмоцилиндр при нажатии на курок 13. Посредством пневмоцилиндра и поршня уменьшается усилие, прилагаемое к курку, и обеспечивается быстрое открывание клапана.

В заявках [9, 10] описывается несколько другое устройство гидроэлектростатического Р со встроенным в него ЭГД-генератором. В этом Р заряджение краски осуществляется различными способами в трех зонах — в зоне внутренней зарядки,

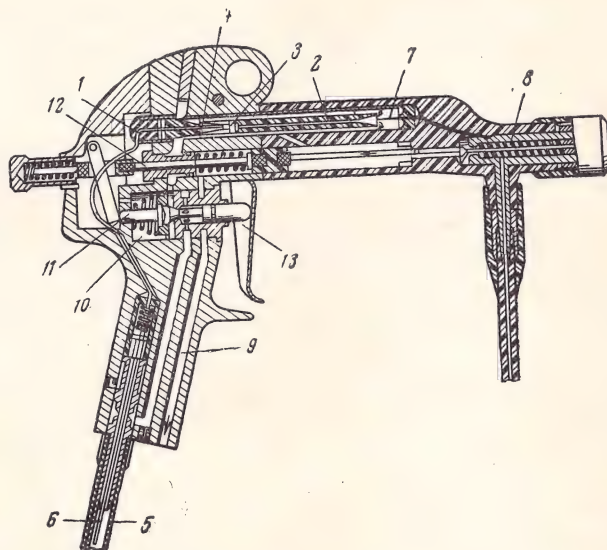


Рис. 3. Гидроэлектростатический распылитель с ЭГД-генератором:

1 — ЭГД-генератор; 2 — удлиненная трубка; 3 — металлический электрод; 4 — коронирующий электрод; 5 — шланг для подачи воздуха; 6 — провод высокого напряжения; 7 — собирательный электрод; 8 — зарядное устройство; 9 — канал для выброса воздуха; 10 — пневмоцилиндр; 11 — поршень; 12 — шток клапана; 13 — курок.

\* Принцип работы ЭГД-генератора описан в обзоре [7].



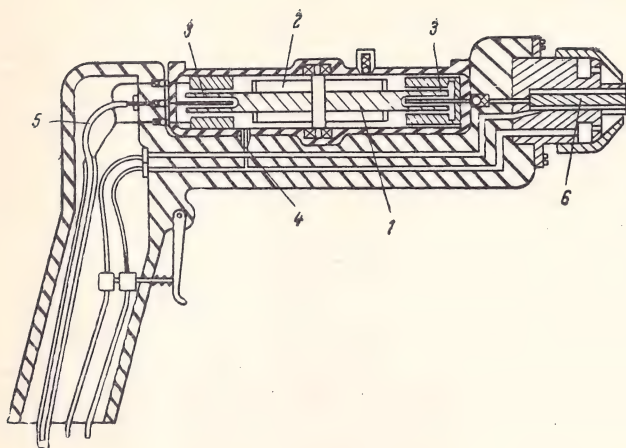


Рис. 4. Пневмоэлектростатический распылитель со встроенным электростатическим генератором:

1 — ротор; 2 — лопатки; 3 — ионизаторы; 4 — канал для подачи воздуха; 5 — кабель высокого напряжения; 6 — зарядное устройство.

в зоне зарядки контактным способом и в поле коронного разряда. Предложенная ступенчатая система зарядки обеспечивает безопасность работы с Р, позволяет увеличить заряд распыленных частиц.

В заявке [11] описывается усовершенствованный фирмой Tunzini Sames ручной пневмоэлектростатический распылитель со встроенным ЭГД-генератором. Авторами предложена такая конструкция Р, которая обеспечивает безискровую работу в момент прекращения распыления. С этой целью клапан для перекрытия сжатого воздуха расположен в Р у выхода из ЭГД-генератора, благодаря чему при прекращении распыления генератор остается под давлением и отпадает необходимость снимать напряжение с коронирующего электрода. Кроме того, такое устройство предотвращает попадание растворителя в ЭГД-генератор в момент промывки.

Этой же фирмой предложен пневмоэлектростатический Р со встроенным электростатическим генератором [12, 13]. Генератор (рис. 4) представляет собой вращающийся ротор 1 с лопатками 2 и ионизаторами 3. Привод ротора осуществляется сжатым воздухом, предназначенным для распыления краски. Воздух подается по каналу 4 на лопатки ротора. По кабелю высокого напряжения 5 на ионизаторы 3 подается постоянное напряжение возбуждения порядка 5 кВ. Высокое напряжение, вырабатываемое генератором, подается на зарядное устройство 6 распылителя.

В патенте [14] описан Р (рис. 5) фирмы Hipotronics, в котором для зарядки краски используется обычный трансформатор переменного напряжения на 10 кВ. Выпрямление переменного тока и повышение напряжения до требуемого производится с помощью блока умножения 1, расположенного в стволе Р. Его секции 2—4 расположены одна за другой, поэтому напряжение возрастает ступенчато в направлении к распылительной головке 5. Выпрямленное высокое напряжение подается на зарядный электрод 6, расположенный внутри сопла 7. Заряжаемый материал подается к Р из специальной емкости 8. Трансформатор 9 — переносной и во время работы может находиться у оператора на плечевом ремне. Благодаря такому устройству утечка тока сведена до минимума, уменьшена опасность поражения электрическим током.

В результате рассмотрения и анализа патентов ведущих зарубежных фирм, разрабатывающих электроокрасочное оборудование, можно установить две тенденции его развития:

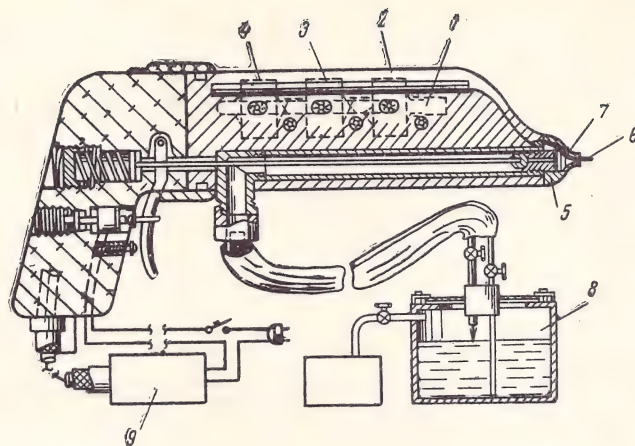


Рис. 5. Распылитель со встроенным каскадным генератором:

1 — блок умножения; 2—4 — секции блока умножения; 5 — распылительная головка; 6 — зарядный электрод; 7 — сопло; 8 — емкость с лакокрасочным материалом; 9 — трансформатор.

— создание оборудования с источниками питания, имеющими сравнительно низкое напряжение;

— создание и усовершенствование оборудования, работающего от сравнительно низкого напряжения возбуждения с последующим его повышением с помощью генераторов, вмонтированных в корпус распылителя.

Судя по проспекту [15], фирма Kremlin выпускает пневмоэлектростатические (ручной и автоматический) распылители со встроенным ЭГД-генератором. Этими Р можно наносить в электрополе все виды лакокрасочных материалов, в том числе водоразбавляемые и с металлическими пигментами на различные изделия из металла, дерева, пластмассы, стекла и других материалов.

#### Техническая характеристика ручного распылителя Kremlin

|  |        |
|--|--------|
| Масса, г. . . . .                                  | 560    |
| Напряжение питания, В. . . . .                     | 220    |
| Напряжение на выходе, кВ. . . . .                  | 60—115 |
| Сила тока на выходе, мкА. . . . .                  | 50     |
| Расход сжатого воздуха, м <sup>3</sup> /ч. . . . . | 15—25  |
| Расход краски, л/мин. . . . .                      | 0,7    |

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3589607, 1971.
2. Пат. США 3613993, 1971.
3. Англ. пат. 1245335, 1971.
4. Заявка Франции 2021672, 1970.
5. Заявка ФРГ 1953989, 1970.
6. Пат. США 3635401, 1972.
7. Дубинин М. К., Нестеров Г. А., Корягина С. Д. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1973, № 2, с. 88—89.
8. Пат. США 3653592, 1972.
9. Заявка Франции 2091315, 1972.
10. Заявка ФРГ 2121986, 1971.
11. Заявка Франции 2055847, 1971.
12. Фр. пат. 1594779, 1970.
13. Пат. ФРГ 1957406, 1970.
14. Пат. США 3599038, 1971.
15. Проспект французской фирмы Kremlin, 1972.



# Библиография

## Литература по лакокрасочным материалам и их применению

- Аббасов Г. С., Мамедов Н. М. Устройство для определения адгезии полимерных материалов. Авт. свид. 396597. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 36, с. 92.
- Абенд Т. Полимер-мономерная полиэфирная композиция. Швейц. пат. 396024. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 35, с. 202.
- Айзенфельд Ц. Б. Защита углеродистой стали от коррозии в производстве аммиака и азотных удобрений. В кн.: Проблема антикоррозионной защиты. Минск, «Полымя», 1973, с. 74—77.
- Амирова Г. А., Туманян М. С., Исаакян С. Г. Изыскание эффективных полимерных покрытий для защиты от коррозии оборудования установки моноэтаноламиновой очистки природного газа. Химическое и нефтяное машиностроение, 1973, № 7, с. 19—21.
- Антипова К. М. и др. Водовытесняющие свойства сложных эфиров. «Защита металлов», 1973, т. 9, вып. 2, с. 214—216.
- Анциперова В. П., Романова И. С., Бергман А. Г. Некоторые характеристики эпокси-фенольно-каменноугольных покрытий. «Защита металлов», 1973, т. 9, № 3, с. 369—370.
- Артамонов В. С., Шмыга И. Н., Бархинцев В. Д. Окраска автодорожного моста в Рязани. «Транспортное строительство», 1973, № 6, с. 11—12.
- Артющенко Н. К. и др. Состав для покрытий. Авт. свид. 388009. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 28, с. 76.
- Базилевич А. В., Иозенас Л. А. Применение эпоксидной шпатлевки ЭП-00-10 в качестве антикоррозионного покрытия. «Рыбное хозяйство», 1973, № 6, с. 57—58.
- Балтус Р. Л. и др. Устройство для безискрового распыления лакокрасочных материалов в электростатическом поле. Авт. свид. 391864. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 32, с. 11.
- Батюшко А. Л., Варганян С. П., Петров Л. В. Дистанционная и автоматическая настройка красочных аппаратов с краскоподающими узлами дукторного типа. В кн.: Труды ВНИИ полиграфии. М., 1972, т. 22, вып. 2, с. 52—61.
- Белый В. А., Михневич А. С., Пинчук Л. С. Устройство для нанесения полимерных покрытий. Авт. свид. 388793. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, № 29, с. 26.
- Березников В. В., Макарьев А. П. Способ подготовки изделий перед нанесением покрытия. Авт. свид. 396453. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 36, с. 64.
- Бесков В. В., Ули-Чан В. И., Сущинский Э. Г. Краска для ролевого офсета. «Полиграфия», 1973, № 4, с. 25—28.
- Беспалов А. В. и др. Устройство для нанесения тиксотропной эмали на радиодетали цилиндрической формы с осевыми выводами. Авт. свид. 396729. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 36, с. 114.
- Билик Ш. М. и др. Состав для антифрикционных покрытий. Авт. свид. 392080. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 32, с. 52.
- Бирюк Л. И., Горощенко Я. Г., Калинин А. М. О составе продуктов термического гидролиза сульфата титанила (получение титановых белил). Укр. хим. ж., 1973, т. 39, вып. 3, с. 230—234.
- Бобров В. В., Федотов В. М., Белокуров В. А. Устройство для нанесения покрытий на мелкие детали. Авт. свид. 384944. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 25, с. 103.
- Бобыренко Ю. Я., Гузаирова А. А., Григорович В. А. Способ получения тонкодисперсной пигментной двуокиси титана. Авт. свид. 389023. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 29, с. 80.
- Богатырев П. М. и др. Состав лака. Авт. свид. 401695. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 41, с. 97.
- Богорад И. Я. и др. Коррозия и защита морских судов. «Судостроение», 1973, 392 с.
- Болотов А. А., Валетдинов Ш. К., Санин И. П. Распыливающее устройство. Авт. свид. 401414. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 41, с. 31.
- Бондаренко А. П. и др. Защита от коррозии армировки ствлов полимерными покрытиями. «Шахтное строительство», 1973, № 3, с. 15—17.
- Борисов Б. И. Выпотевание низкомолекулярных компонентов из изоляционных покрытий. Коллоид. ж., 1973, т. 35, вып. 1, с. 140—141.
- Брейтман В. М. Исследование взаимодействия загустителей с красителями в печатных красках и его влияния на фиксацию красителя волокном и механические свойства печатных красок. Реферат кандидатской диссертации. М., Текстильный институт, 1972, 20 с.
- Бунцельман Б. И., Бродский Ю. М., Кононова З. К. Способ диспергирования пигментов. Авт. свид. 384532. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 25, с. 19.
- Бутенко Г. В., Иноземцев Г. Б., Вознюк В. С. Искрогасящее устройство для электролакировальных установок (лакировка мебели). «Деревообрабатывающая промышленность», 1973, № 5 с. 15—17.
- Быков А. С. и др. Полимерная композиция для покрытий. Авт. свид. 389110. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 29, с. 94.
- Вартаньянц А. Ц., Богомоллов Л. А., Мурюкаева Э. С. Связующее для керамических пигментов и ионных красок. Авт. свид. 401696. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки». 1973, т. 50, № 41, с. 97.
- Васильев С. С., Гвардеева Т. А., Жихарев А. П. Диэлектрический метод исследования кинетики набухания полимерных пленок в органических растворителях. Высокомолекуляр. соед., Серия Б, 1973, т. 15, № 4, с. 248—251.
- Винарский В. Л., Черников Г. П. К выбору лакокрасочных материалов для противокоррозионной защиты строительных конструкций. «Промышленное строительство», 1973, № 3, с. 40—42.
- Виноградова Л. М. и др. Стабилизация адгезионных свойств полиэтиленовых покрытий. «Вестник машиностроения», 1973, № 3, с. 40—43.
- Вовненко А. М. и др. Электрофоретический способ получения металлополимерных покрытий. Авт. свид. 396435. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 36, с. 61.
- Волошин А. И. и др. Модифицированные алкидные смолы на основе ангидрида бицикло[2,2,2]окт-5-ен-2,3-дикарбоно-



- ной кислоты и глицерина. Изв. АН БССР. Серия хим. наук, 1973, № 1, с. 101—103.
- Волошин А. И. и др. Модифицированные алкидные смолы на основе ангидрида бицикло[2,2,2]окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты, пентаэритрита и триметилпропана. Изв. АН БССР. Серия хим. наук, 1973, № 2, с. 89—91.
- Волошин А. Ф. и др. Эпоксидные высоконаполненные порошковые композиции для напыления. Пласт. массы, 1973, № 3, с. 58—59.
- Временная технологическая инструкция по окраске мокрых поверхностей металлоконструкций судов и гидротехнических сооружений красками, содержащими поверхностно-активное вещество ИП-1 № КХ-72-71. Ленинградский институт водного транспорта, 1973. 18 с.
- Георгиевский Б. Р., Шарманова Г. Ф. Способ получения железной лазури. Авт. свид. 391999. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 32, с. 39.
- Георгиевский Б. Р., Шарманова Г. Ф. Способ получения железной лазури. Авт. свид. 396356. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 36, с. 48.
- Герасименко А. А. Ускоренное фосфатирование металлов. «Защита металлов», 1973, т. 9, вып. 2, с. 227—229.
- Гиндис А. П., Костин Д. Т., Андриевская Т. Н. Состав для очистки поверхности плат печатного монтажа. Авт. свид. 401029. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 40, с. 153.
- Глазырина О. И. Полярографическое определение фталевой и маленовой кислот в сточных водах. В кн.: Труды Всесоюзного научно-исследовательского института «Водгео». М., 1973, вып. 40, ч. 2, с. 111—119.
- Гольдштейн Л. М., Шейнкман А. И., Клещев Г. В. Способ получения титаноникелевого пигмента. Авт. свид. 385988. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 26, с. 89.
- Горштейн А. Е. и др. Способ получения ультрамарина. Авт. свид. 385984. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 26, с. 88.
- Горюнов Ю. Д. и др. Головка для распыления лакокрасочных материалов в электрополе. Авт. свид. 397233. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 37, с. 25.
- Декоративные и защитно-декоративные гальванические и химические покрытия. Материалы краткосрочного семинара 21—23 мая. Ленинградская организация общества «Знание» РСФСР, 1973. 94 с.
- Деменко Н. В., Малых А. С., Бараш Г. М. Антикоррозионная защита трубопроводов, оборудования, зданий и сооружений на Светлогорском заводе искусственного волокна. В кн.: Проблема антикоррозионной защиты. Минск, «Полымя», 1973, с. 62—66.
- Деркаченко В. Г., Кузнецов Г. А. Применение жаростойкого покрытия для лопаток турбокомпрессоров. «Тракторы и сельскохозяйственные машины», 1973, № 4, с. 37—38.
- Дорожкин Н. Н. и др. Устройство для получения покрытий. Авт. свид. 394165. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 34, с. 33.
- Достанко А. П., Пикуль М. И., Зеленков В. А. Способ очистки подложек. Авт. свид. 398709. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 38, с. 99.
- Дроздов Г. В. Состав для получения лакокрасочных покрытий. Авт. свид. 384852. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 25, с. 86.
- Егорова И. Е. и др. Электростатический распылитель. Авт. свид. 394108. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 34, с. 32.
- Елисеева В. И. и др. Способ получения полимерных покрытий. Авт. свид. 390108. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 30, с. 81.
- Ермаков Л. И. Способ получения пигментной двуокиси титана. Авт. свид. 386845. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 27, с. 52.
- Зильберман Е. Г., Седов Л. Н. Соплимеризация ненасыщенных полиэфиров со стиролом, Пласт. массы, 1973, № 3, с. 5—7.
- Зубов П. И. и др. Влияние условий структурообразования на свойства и надмолекулярную структуру поливинилацетатных покрытий. Коллоид. ж., 1973, т. 35, вып. 2, с. 257—260.
- Зыков В. М. Способ контроля толщины изделий и покрытий. Авт. свид. 397748. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 37, с. 148.
- Зубанов Ф. Ф., Соколов В. С., Большов Г. В. Установка для окраски торцов и кромок пластин прямоугольного сечения. Авт. свид. 401418. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 41, с. 32.
- Ильенко В. С., Уваров А. В., Милько В. И. Способ определения степени покрытия поверхности двуокиси титана модифицирующими веществами. Авт. свид. 396593. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 36, с. 91.
- Инструкция по применению лакокрасочных пароизоляционных покрытий для защиты ячеистобетонных ограждающих конструкций в условиях повышенной влажности. Таллин, Госстрой ЭССР, 1973. 18 с.
- Калинина Л. Е. и др. Исследование напряжений и адгезионных свойств покрытий, полученных из растворов полиамидных смол. В кн.: Научно-исследовательские труды ВНИИ пленочных материалов и искусственной кожи. Сб. 22. М., ВНИИПИК, 1973, с. 36—40.
- Каневская Е. А. и др. Влияние природы растворителя на оптические свойства полимерных покрытий. Коллоид. ж., 1973, т. 35, вып. 3, с. 557—560.
- Капустина Ф. Г., Левченко В. Г., Мороз Л. И. Кинетика испарения жидких красок (в печатных процессах). «Полиграфия», 1973, № 4, с. 28—29.
- Карасева А. Д., Скоробогатова Л. А. Моющая композиция для очистки металлической поверхности. Авт. свид. 392177. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 32, с. 69.
- Катаев Г. А., Винокурцева И. М., Макаренко Н. П. Изучение физико-механических характеристик отвержденных эпоксидных смол. В кн.: Труды Томского университета, 1973, т. 240, с. 170—175.
- Катаев Г. А., Саламатин Б. В. Влияние облучения на электрофизические свойства полимеров. В кн.: Труды Томского университета, 1973, т. 240, с. 152—154.
- Квасников Ю. П. и др. Краска для глубокой печати. Авт. свид. 392081. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 32, с. 52.
- Коган Н. Н., Черняк А. З. Непрерывный контроль вязкости в производстве жидких синтетических смол. Пласт. массы, 1973, № 3, с. 40—41.
- Кондратьев З. И., Мищенко И. М. Паста для металлизации конденсаторов. Авт. свид. 387449. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 27, с. 160.
- Коновова З. К., Ябко Б. М. О структуре растворов пленкообразующих. Коллоид. ж., 1973, т. 35, вып. 2, с. 358—361.
- Конопляный В. С. Нанесение на трубы эпоксидно-каменноугольных композиций валковым способом. Строительство трубопроводов, 1973, № 3, с. 19—21.
- Конопляный В. С., Лапицкий В. А. Модифицированные эпоксидные композиции для защиты коксохимического оборудования от коррозии. «Кокс и химия», 1973, № 3, с. 40—41.
- Коршунов М. А. и др. Способ получения ускорителя для отверждения полиэфирных смол. Авт. свид. 389121. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 29, с. 96.
- Косюшко М. Централизованное приготовление малярных составов. «На стройках России», 1973, № 5, с. 39—42.
- Кочкин Д. А. и др. Способ изготовления лакокрасочных материалов, пластмасс и пропиток. Авт. свид. 210296. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 30, с. 214.
- Красовская И. М. Способ нанесения защитной пленки. Авт. свид. 391086. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 31, с. 64.
- Крутиков А. Ф. и др. Новая технология фосфатирования (с совмещенными операциями). Вестник машиностроения, 1973, № 6, с. 56—59.
- Кулешов Б. Г., Веселицкий О. Е. Способ нанесения покрытия на изделия сложной конфигурации. Авт. свид. 401543. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 41, с. 63.
- Кумс У. В., Лазданс А. А. Склеивание и отделка пластифицированной ольхи. «Деревообрабатывающая промышленность», 1973, № 5, с. 29.



- Курбанова И. И. и др. Покрытия на основе полиуретановых латексов. «Строительные материалы», 1973, № 6, с. 30—31.
- Курбон А. и др. Фотокаталитическая активность непористой двуокиси титана — анатаза (доклад французских ученых на 1-м франко-советском семинаре по каталитическому окислению. Март 1972). «Кинетика и катализ», 1973, т. 14, вып. 1, с. 110—117.
- Лабути Р. А. и др. Аппаратура и приборы для нанесения и испытаний лакокрасочных покрытий. М., «Химия», 1973. 678 с.
- Лепарский Л. О., Мышелова Г. Н. Об оценке влагопроницаемости защитных покрытий древесины. «Деревообрабатывающая промышленность», 1973, № 5, с. 67.
- Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. Пер. с англ. М., «Энергия», 1973. 415 с.
- Липский Б. П., Нилов А. А., Пилягин М. В. Установка для нанесения покрытий напылением в электрическом поле. Авт. свид. 400503. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 40, с. 53.
- Лифшиц Л. М., Федоров А. Н., Федюшкин Л. И. Устройство для окраски радиодеталей. Авт. свид. 396732. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 36, с. 115.
- Лысов М. И. и др. Устройство для нанесения лакокрасочных покрытий. Авт. свид. 384555. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 25, с. 23.
- Мазур А. И. и др. Способ измерения адгезии тонких пленок к подложке. Авт. свид. 395750. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 35, с. 147.
- Мартемьянов Ю. Ф., Манусов Е. Б. Автоматизация производства эпоксидных смол для антикоррозионных покрытий. «Механизация и автоматизация производства», 1973, № 4, с. 8—9.
- Матасов Ю. Положение о контроле качества лакокрасочных материалов (К окраске судов). «Речной транспорт», 1973, № 4, с. 37.
- Мгдалоблишвили Ю. В., Ниношвили Б. И., Самхарадзе Г. П. Устройство для нанесения в электростатическом поле порошкообразного материала. Авт. свид. 388919. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 29, с. 55.
- Минченко Н. Д., Крамаренко Д. М. Лакокрасочные покрытия для защиты от коррозии технологического оборудования рыбозавода. «Рыбное хозяйство», 1973, № 2, с. 53—54.
- Михайлова З. В. и др. Способ получения ненасыщенных полиэфиров. Авт. свид. 401687. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 41, с. 95.
- Михальчук П. А., Исаков М. Е., Кенина С. А. Методика исследований антикоррозионных покрытий для защиты железобетонных свайных и монолитных фундаментов. В кн.: Защита строительных конструкций промышленных зданий от коррозии. М., Стройиздат, 1973, с. 164—171.
- Михневич А. С., Пинчук Л. С. Оптимизация методов антикоррозионной защиты оборудования и конструкций полимерными покрытиями. В кн.: Проблема антикоррозионной защиты. Минск, «Полымя», 1973, с. 125—129.
- Молчанов Б. В. и др. Способ модификации лаков. Авт. свид. 389119. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 29, с. 95.
- Моммаерт А. А., Мелаерт В. Ж. Непрерывный способ получения полиуретанов в растворе. Бельг. пат. 387551. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 27, с. 179.
- Мороз К. К. и др. Прогрессивные методы нанесения лакокрасочных покрытий (обзор). М., ЦНИИ информации и технико-экономических исследований по тракторному и сельскохозяйственному машиностроению, 1972, с. 62—64.
- Морозова Е. М., Елисеева В. И. О структурных превращениях наполненных мономерных систем. В кн.: Гетерогенные полимерные материалы. Киев, «Наукова думка», 1973, с. 78—83.
- Мотовилин Г. В. и др. Отверждение эпоксидных композиций при пониженных температурах. Пласт. массы, 1973, № 3, с. 53—55.
- Найденов М. Н., Лаврик О. В., Лис С. Н. Новые материалы для защиты от коррозии на калийных предприятиях. В кн.: Проблема антикоррозионной защиты. Минск, «Полымя», 1973, с. 93—95.
- Наконечный В. И. Устройство для напыления в электростатическом поле. Авт. свид. 401415. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 41, с. 31.
- Нарайкин В. Колерная мастерская облегчает труд отделочников. «На стройках России», 1973, № 4, с. 42—43.
- Никитин Ю. И. и др. Паста для полирования и шлифования. Авт. свид. 400610. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 40, с. 73.
- Николаев А. Ф. и др. Термореактивная композиция. Авт. свид. 397530. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 37, с. 96.
- Новгородова В. И. и др. Эффективность защиты железобетона лакокрасочными покрытиями. «Бетон и железобетон», 1973, № 3, с. 21—22.
- Новгородский В. И. и др. Эффективность защиты железобетона трещиностойкими лакокрасочными покрытиями. «Бетон и железобетон», 1973, № 3, с. 21—22.
- Орел Н. И. Влияние свойств красок на оптические показатели оттисков трафаретной печати. «Полиграфия», 1973, № 5, с. 32—34.
- Оснач Р. Г. Методика приготовления образцов свободных лаковых пленок для физико-механических исследований. «Механика полимеров», 1973, № 2, с. 372—373.
- Отраслевая методика расчета нормативов расхода лакокрасочных материалов. 1-я редакция. М., ЦНИИТЭстроймаш, 1973. 100 с.
- Охрименко И. С. Химия и технология пленкообразующих веществ, ч. I и II. Л., ЛТИ им. Ленсовета, ч. I, 125 с., ч. II, 218 с.
- Очистка и окраска подводной части судов (сборник статей). Л., «Судостроение», 1973, 144 с.
- Петровас А.-В. М. и др. Линия для лакирования кромок щитов. Авт. свид. 401417. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 41, с. 32.
- Пилипенко С. М., Пилипенко М. И. Способ художественной отделки изделий из древесины. Авт. свид. 388921. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 29, с. 56.
- Полякова В. М., Дейнега Ю. Ф. Механизм антикоррозионного действия металлополимерных покрытий на основе протекторного металла. Укр. хим. ж., 1973, т. 39, вып. 5, с. 506—508.
- Полякова Ю. Ф. и др. Способ получения покрытия. Авт. свид. 350376. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 35, с. 210.
- Прилуцкая Н. В., Заславский В. М. Синтез алкиднотирольных сополимеров. Изв. ВУЗ, Химия и химическая технология, 1973, т. 16, № 1, с. 104—107.
- Пругула В. А., Кесельман Г. С. Защита от коррозии морских гидротехнических сооружений. М., «Транспорт», 1973. 183 с.
- Редько В. П. и др. Способ получения ненасыщенных полиэфиров. Авт. свид. 394397. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 34, с. 84.
- Рекомендации по защите от коррозии стальных и железобетонных строительных конструкций лакокрасочными покрытиями. Изд. 2-е, переработанное и дополненное. М., Стройиздат, 1973, 223 с.
- Ремизовский Э. И. Аппарат для нанесения полимерных покрытий в электростатическом поле. Авт. свид. 400504. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 40, с. 53.
- Решетников В. Н., Брунов В. Н., Окулов А. Д. Способ получения пигментной окиси хрома. Авт. свид. 385987. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 26, с. 88.
- Родивилова Л. А. и др. Термостойкие материалы на основе полиарилатов. Пласт. массы, 1973, № 4, с. 27—28.
- Родченко Д. А. К вопросу о причинах разрушения и методах стабилизации политрифторхлорэтиленовых покрытий на металле при тепловом старении. Изв. АН БССР. Серия хим. наук, 1973, № 2, с. 85—88.



- Розенкранц Г.-Ю., Рудольф Г., Кройдер Г.-И. Фотополимеризуемый состав. Пат. ФРГ 396023. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 35, с. 202.
- Романова В. И., Гилязетдинов Л. П., Бесков В. В. Высокоинтенсивные черные (офсетные) краски. «Полиграфия», 1973, № 6, с. 27—30.
- Ричард Г., Найт Д. Устройство для многоцветной окраски изделий. Англ. пат. 386488. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 26, с. 187.
- Рубинштейн Ф. И. и др. Ингибированные лакокрасочные покрытия как средство временной защиты металлических конструкций от коррозии. В кн.: Проблема антикоррозионной защиты. Минск, «Полымя», 1973, с. 80—82.
- Салахов М. С. и др. Хлорированные ангидриды в качестве отвердителей эпоксидных смол. Пласт. массы, 1973, № 6, с. 26—28.
- Самойлов В. И. и др. Способ получения пигментной окиси хрома. Авт. свид. 385985. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 26, с. 88.
- Самхарадзе Г. П. и др. Способ электростатического напыления порошкообразных материалов. Авт. свид. 396724. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 36, с. 114.
- Свобода М., Кличкова Г., Кнапек Б. О возможности понижения скорости проникновения двуокиси серы в лакокрасочную пленку. «Защита металлов», 1973, № 3, с. 301—303.
- Сидякина В. В. Применение антикоррозионного покрытия для емкостей хлебопекарной и дрожжевой промышленности. «Хлебопекарная и кондитерская промышленность», 1973, № 4, с. 39—40.
- Слободкин Л. С. и др. Исследование процесса отверждения порошкообразного компаундного (полимерного) покрытия при воздействии терморадации. «Инженерно-физический журнал», 1973, т. 24, № 5, с. 891—896.

- и применение их в строительной индустрии. В кн.: Проблема антикоррозионной защиты. Минск, «Полымя» 1973, с. 56—62.
- Харитонов Н. П., Нефедов В. Д., Соколова Г. Г. Изменение проницаемости покрытий из органосиликатных материалов при испытании их в агрессивной среде. В кн.: Проблема антикоррозионной защиты. Минск, «Полымя», 1973, с. 96—100.
- Хачапуридзе Н. А., Калинин Л. С., Покровская В. Л. Применение высокочастотного титрования для анализа феноло-формальдегидных смол. Пласт. массы, 1973, № 3, с. 68—70.
- Хвостов И. С., Мирошниченко С. Н., Краснюк В. Т. Имитационная отделка древесно-стружечных плит (обзор). М., Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт экономики, организации управления производством и информации по лесной, целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности, 1973, 17 с.
- Хин И. Н. Теория и практика фосфатирования металлов. Л., «Химия», Ленинградское отделение, 1973, 310 с.
- Черкинский Ю. С. и др. Состав для покрытий, например, пола. Авт. свид. 395338. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 35, с. 63.
- Чернова А. Г. и др. Полиамидокислотные лаки и материалы на их основе. Пласт. массы. 1973, № 4, с. 21—24.
- Черняев В. П., Немировский Б. А. Лакокрасочные и гуммировочные работы. М., Стройиздат, 1973, 111 с.
- Шамрай А. И. и др. Улучшение свойств краски для спортивных судов. «Катера и яхты», Л., 1973, № 2, с. 56—57.
- Шварцбург Л. И. и др. Состав для покрытий холодной сушки. Авт. свид. 394406. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, т. 50, № 34, с. 86.
- Шевченко К. М., Козлова М. М. Применение инфракрасного излучения для сушки латексных покрытий на бумаге. «Бумажная промышленность», 1973, № 5, с. 15—16.

## Выполнение социалистических обязательств за 1973 год

Подведены итоги выполнения социалистических обязательств по подотрасли, принятых В/О «Союзкраска» на 1973 год.

Ниже приводятся показатели выполнения обязательств по основным пунктам, с учетом дополнительных обязательств, принятых на основании итогов выполнения в I полугодии:

|  | Принято<br>в годовых<br>обязательствах | Выполнение |
|--|--|------------|
| Выполнить годовой план по объему реализуемой продукции . . . . . | 29 декабря                             | 29 декабря |
| Дать сверх плана продукции на сумму, млн. руб. . . . .           | 10,0                                   | 15,0       |
| в том числе лакокрасочной продукции, тыс. тонн . . . . .         | 8,0                                    | 24,7       |
| минеральных удобрений, тыс. тонн усл. ед. . . . .                | 12,0                                   | 37,0       |
| серной кислоты, тыс. тонн . . . . .                              | 3,0                                    | 16,6       |
| товаров народного потребления, млн. руб. . . . .                 | 1,2                                    | 2,8        |
| Обеспечить сверхплановую экономию сырья, млн. руб. . . . .       | 1,3                                    | 1,3        |
| растительных масел, тыс. тонн . . . . .                          | 4,0                                    | 4,0        |
| электроэнергии, млн. кВт. ч . . . . .                            | 10,0                                   | 13,0       |
| теплоэнергии, тыс. Гкал . . . . .                                | 30,0                                   | 32,0       |
| топлива, тыс. тонн (условного) . . . . .                         | 5,0                                    | 5,4        |

|  | Принято<br>в годовых<br>обязательствах | Выполнение |
|--|--|------------|
| Получить условную годовую экономию от внедрения изобретений и рационализаторских предложений в сумме, тыс. руб. . . . .  | 6500                                   | 12000      |
| Освоить новых видов продукции . . . . .  | 24                                     | 25         |
| в том числе товаров народного потребления . . . . .  | 4                                      | 5          |
| Представить на присвоение Знака качества по государственной аттестации видов продукции . . . . .   | 8                                      | 14         |
| Подготовить новых и повысить квалификацию работающих ИТР, рабочих и служащих в количестве, тыс. человек . . . . .  | 7,5                                    | 7,5        |
| За счет интенсификации действующих производств, механизации и модернизации оборудования увеличить мощности по производству лакокрасочных материалов, тыс. тонн . . . . . | 5,8                                    | 14,5       |
| Ввести в эксплуатацию объекты непроизводственного назначения: жилые дома общей площадью, тыс. м <sup>2</sup> . . . . .   | 49,9                                   | 43,7       |
| детские дошкольные учреждения, колич. мест . . . . .   | 800                                    | 660        |



## Семинар-совещание по проблемам защиты судов от коррозии и обрастания

25—26 сентября 1973 г. в Ленинграде состоялся семинар-совещание предприятий и организаций Северозападного экономического района, посвященный проблеме создания новых лакокрасочных материалов для защиты судов. В работе совещания приняло участие 128 представителей 44 заводов, конструкторских бюро научно-исследовательских и учебных институтов. На заседаниях было заслушано 22 доклада и сообщения.

В докладе Ленфилиала ГИПИ ЛКП отражены основные тенденции и направления исследовательских работ по созданию новых материалов и систем покрытий для судов. Значительное место было отведено лакокрасочным материалам, предназначенным для создания покрытий для надводной части судов и помещений различного назначения. Показано, что виниловые покрытия на основе лакокрасочных материалов, разработанных в Ленфилиале ГИПИ ЛКП и выпускаемых отечественной промышленностью, по защитным свойствам находятся на уровне лучших зарубежных образцов.

С. П. Сальник, Е. С. Гуревич, Е. Д. Израэльянц и другие обобщили данные об эксплуатационных свойствах необрастающих покрытий и перспективах их создания с учетом применения металлорганических соединений в качестве токсикнов. Авторами приведены установленные ими зависимости и условия, в которых наиболее интенсивно проявляется противообрастающее действие того или иного токсического соединения. Рассмотрены вопросы, связанные с механизмом действия токсикнов.

Вопросам защиты от коррозии металлических поверхностей на судах в труднодоступных для окраски местах был посвящен доклад В. М. Коваленко, Ю. П. Рожкова, Ю. Б. Шлеомензона, А. В. Шешукова и других. Авторами обоснована целесообразность создания покрытий на основе эпоксидных и других композиций, не содержащих растворителей: предложены две грунтовки (БЭП-0126 и ЭП-0136) и две антикоррозионные краски (БЭП-752 и ЭП-43), способные образовывать покрытия толщиной 150—200 мкм при однослойном нанесении и отверждаться при низких температурах, которые, по данным лабораторных испытаний, обеспечивают защиту от коррозии более двух лет, а некоторые из них обладают высокой стойкостью к дизельному топливу и сырой нефти. В настоящее время эти системы покрытий проходят натурные испытания.

И. П. Моисеева сообщила о разработке грунтовок (для защиты надводного борта и надстроек судов) ЭФ-094Т и ЭФ-094Б, обеспечивающих при однослойном нанесении защиту от коррозии, по данным стендовых испытаний, в течение более 3 лет.

В докладе С. А. Дринберга, Д. С. Каримбердиевой, Е. И. Фрост, Т. И. Синельниковой и Ю. П. Рожкова рассматривались проблемы создания тиксотропных антикоррозионных красок на виниловой и этинолевой основах как путем введения аэросила, бентонита, тиксатора и т. д., так и за счет применения специально синтезированных полимеров. Обсуждалась возможность получения тиксотропных красок путем подбора смесей растворителя и осадителя. Результаты лабораторных и стендовых испытаний показали, что однослойные покрытия на основе разработанных красок по защитным свойствам не уступают четырехслойным покрытиям на основе нетиксотропных красок. Покрытия на основе тиксотропных красок из смесей растворителя и осадителя показали повышенную водостойкость по сравнению с покрытиями, содержащими тиксотропирующие добавки.

Н. И. Левит, А. В. Бондаренко и Н. Н. Крундышева осветили разработку покрытий, предназначенных для защиты палуб судов различного назначения. Покрытия на основе разработанных ими красок ЭФ-1144, ЭФ-5144 (теплоотражающие) и ПФ-1145 (нескользящие) по результатам стендовых и натуральных испытаний находятся на уровне лучших зарубежных образцов; краски могут наноситься при температурах не ниже +5°C; срок эксплуатации покрытий не менее 12 мес.

Вопросу создания красок для защиты цистерн с питьевой водой был посвящен доклад Э. Э. Калауса и Э. Ф. Ицко. Авторы после критического рассмотрения существующих систем покрытий приходят к выводу о целесообразности создания красок на основе эпоксидных смол без растворителей и, особенно, на водных растворах силикатов щелочных металлов. Разработанная на эпоксидной основе краска 6-5116—71 обеспечивает получение трехслойного покрытия, способного, по данным стендовых испытаний, защищать цистерны из стали и сплава АМТ на срок свыше 2 лет. Покрытия на основе силикатных красок 8-10—72 и 8-11—72 (пожаро- и взрывобезопасные) обладают хорошей адгезией и физико-механическими свойствами, коррозионная стойкость более 2 лет. По заключению санитарно-гигиенического института, все покрытия не оказывают отрицательного влияния на качество воды, длительное время хранящейся в окрашенных цистернах.

Доклад Г. И. Ильченко, В. П. Кувалдиной, К. З. Оникул, Г. В. Зверевой и Л. П. Нечаевой был посвящен применению акрилатных водоземлюсионных красок для окраски судов речного флота. Авторы отмечают, что покрытия на основе краски АК-111, нанесенные на наружную поверхность многих судов, сохранили свои первоначальные свойства за время эксплуатации и зимовки в течение 3—4 лет. Покрытия на основе АК-111нг, предназначенные для внутренних помещений, имеют хороший декоративный вид и адгезию к различным подложкам и сохраняют свои свойства, в том числе и декоративные, до трех лет. При использовании этих красок улучшаются условия труда маляров.

А. М. Фрост, И. А. Колосенцева и В. В. Разумовский сообщили о результатах исследования реакций солеобразования в лакокрасочных системах (в пленках и в массе) в процессе хранения, а также о влиянии состава полимерных солей на величину стационарного потенциала стали и скорость коррозионного процесса. Приведено обоснование возможности применения карбоксилсодержащих пленкообразующих для создания покрытий, в том числе эксплуатирующихся на судах.

Л. А. Супрун и Э. В. Соминская доложили о результатах обследования состояния внутренних поверхностей танков судов нефтеналивного флота, защищенных лакокрасочными покрытиями.

Р. А. Бушинская, Л. Д. Гаврильчик и Б. Л. Красильщикова обобщили результаты стендовых и натуральных испытаний эффективности защиты от коррозии и обрастания четырнадцати систем покрытий. Рекомендовано пользоваться при оценке качества очистки металлических поверхностей под окраску эталонами, разработанными ЦНИИ морского флота совместно с институтом «Гипролакокраспокрытия».

Состоянию техники, технологии и организации окрасочных работ на предприятиях судостроительной и судоремонтной отрасли были посвящены 4 доклада. Р. В. Хомяков показал зависимость защитных свойств покрытий от качества подготовки



поверхностей под окраску и окрасочных работ, целесообразность замены химического способа очистки листового и профильного проката на дробеметный.

Вопросу организации максимального переноса окрасочных работ из корпуса в секции и его преимуществ было посвящено сообщение Е. Н. Букреева. А. Е. Лаков поделился опытом внедрения метода безвоздушного распыления, указав его достоинства и недостатки, а также пути создания наиболее целесообразных установок.

И. А. Берковская доложила о применении импортных красок и систем покрытий для окраски сухогрузных судов.

После обсуждения докладов было принято решение об ускоренной разработке эффективных лакокрасочных материалов и средств их нанесения с целью создания покрытий, отвечающих растущим требованиям.

С. П. Сальник, С. А. Шрейнер

## Всесоюзный семинар «Окраска по ржавчине»

20—21 ноября 1973 г. в Риге в помещении Латвийской Академии Наук проходил Всесоюзный семинар, посвященный теме «Окраска по ржавчине», организованный секцией технологии лакокрасочных покрытий научного совета Госкомитета Совета Министров СССР по науке и технике по проблеме «Разработка мер защиты металлов от коррозии», институтом неорганической химии Академии Наук Латвийской ССР, Республиканским правлением ВХО им. Д. И. Менделеева, Латвийским республиканским институтом научно-технической информации и пропаганды. В работе семинара приняло участие около 150 представителей научно-исследовательских институтов, различных заводов, объединений, конструкторских организаций Министрств химической, строительной, нефтеперерабатывающей, тракторной и других отраслей промышленности. Было заслушано 20 докладов и сообщений.

С докладом «Перспективы применения лакокрасочных покрытий в системе с модификаторами продуктов коррозии в народном хозяйстве» выступил председатель секции технологии лакокрасочных покрытий научного совета ГКСМ СССР по науке и технике В. В. Чеботаревский. Он ознакомил присутствующих с составленными секцией «Рекомендациями по применению модификаторов ржавчины в народном хозяйстве» и результатами испытаний некоторых модификаторов ржавчины, вошедших в эти «Рекомендации». Доклады о теоретических предпосылках создания и применения модификаторов ржавчины за рубежом и в СССР сделал У. А. Буртниекс (Институт неорганической химии АН Латв. ССР), который разделил все модификаторы ржавчины на три группы — преобразователи ржавчины, пенетрационные средства и стабилизаторы продуктов коррозии и дал характеристику модификаторам каждой группы. О фазовом химическом составе ржавчины атмосферной коррозии железа рассказала А. Ю. Улите (Институт неорганической химии АН Латв. ССР). Она привела данные по изучению скорости коррозии, а также фазового и химического состава продуктов коррозии, образовавшихся в сельской, приморской и промышленной атмосфере. С некоторыми предпосылками стабилизации продуктов коррозии ознакомил присутствующих сотрудник того же института Л. А. Май. Он изложил основные свойства, обеспечивающие устойчивость и продолжительность эффекта стабилизации оксигидратов железа.

А. И. Котова (НПО «Лакокраспокрытие») сделала доклад «Научные основы разработки грунтовок для прокорродированных поверхностей», в котором были приведены результаты исследования взаимодействия пленкообразующих различной химической природы с окислами железа. С докладом «Практика

применения преобразователя ржавчины № 3 при проведении монтажных и ремонтных работ» выступила М. Л. Иошпе (НПО «Лакокраспокрытие»), изложившая результаты многолетних испытаний преобразователя в атмосферных условиях, воде, на химических предприятиях.

Н. М. Фаворская (Горьковский инженерно-строительный институт) рассказала об опыте семилетнего применения преобразователей ржавчины на основе поливинилацетатной дисперсии, осветила результаты испытания преобразователя ВА-01 ГИСИ в различных условиях эксплуатации. А. П. Егорова в своем выступлении привела данные сравнительных испытаний различных преобразователей и модификаторов ржавчины при защите металлоконструкций и оборудования от коррозии в атмосфере Новомосковского химического комбината. Н. М. Улитина (НИИТракторсельхозмаш) выступила с докладом «Опыт окраски металлических поверхностей без предварительного удаления продуктов коррозии». В нем были представлены результаты лабораторных испытаний преобразователей ржавчины и промышленного испытания грунтовок-преобразователей ВА-0112. Н. М. Свистунова (НПО «Лакокраспокрытие») сообщила об испытаниях специальных паст, разработанных Грузинским политехническим институтом, и грунтовок ВА-0112 при ремонтной окраске металлоконструкций метрополитена.

О механизме превращения продуктов коррозии железа модификаторами ржавчины на основе танидов и ортофосфорной кислоты доложил У. А. Буртниекс (Институт неорганической химии АН Латв. ССР), З. А. Попова, Н. В. Карташов и С. Д. Зима выступили с докладами, где приводились результаты испытаний преобразователя П-ИТ при окраске нефте резервуаров, оборудования на предприятиях треста «Донецкуглеобогашение», секций танков нефтеналивных судов.

В. В. Романов (ЦНИИПроектстальконструкция) ознакомил присутствующих с лабораторными испытаниями составов холодного фосфатирования, содержащих ингибиторы коррозии.

Участники семинара, выступившие с обсуждением докладов, отметили хорошую организацию и своевременность семинара «Окраска по ржавчине», актуальность проблемы применения модификаторов ржавчины при ремонтной окраске металлоконструкций и крупногабаритного оборудования, где невозможно применение тщательной очистки поверхности механическими способами.

Участниками семинара было принято развернутое решение. Материалы семинара будут изданы институтом неорганической химии Академии Наук Латвийской ССР.

М. Л. Иошпе



# Всесоюзное научно-техническое совещание

## «Основные направления использования в различных отраслях народного хозяйства порошковых материалов, технология и оборудование для их нанесения»

20—22 ноября 1973 г. в НПО «Лакокраспокрытия» (г. Хотьково Моск. обл.) проходило Всесоюзное научно-техническое совещание «Основные направления использования в различных отраслях народного хозяйства порошковых материалов, технология и оборудование для их нанесения». Совещание было организовано Всесоюзным Государственным хозрасчетным объединением «Союзкраска», НПО «Лакокраспокрытия» и Черкасским отделением НИИТЭХИМ.

Целью совещания являлось рассмотрение результатов научно-исследовательских работ по созданию порошковых красок, технологии и оборудования для их нанесения; обмен опытом между предприятиями по внедрению порошковых материалов в различных отраслях промышленности; определение направлений дальнейшей работы. В совещании приняли участие 170 представителей заводов, отраслевых, проектных и учебных институтов, институтов Академии Наук. Было заслушано 34 доклада и сообщения.

Совещание открыл генеральный директор НПО «Лакокраспокрытия» Е. Л. Баранов, который отметил народнохозяйственную важность проблемы развития порошковых материалов и покрытий (Пк) в стране и указал на необходимость ее ускоренного решения. Затем с докладом «Основные направления применения покрытий из порошковых красок в народном хозяйстве» выступил зам. генерального директора НПО «Лакокраспокрытия» Г. Н. Веденов. Рассмотрев наиболее важные области применения порошковых красок, докладчик остановился на неотложных задачах научно-исследовательских, проектных организаций и заводов, связанных с применением порошков.

Зам. директора по научной работе ГИПИ ЛКП А. И. Непомнящий охарактеризовал состояние научно-исследовательских работ в области создания порошковых красок термостойкого типа (эпоксидных, полиэфирных, акриловых) и перспективы развития их производства в стране; он указал на ряд трудностей, встречающихся при налаживании их массового выпуска. А. Д. Яковлев (ЛТИ) им. Ленсовета) подробно рассмотрел свойства, состояние производства и использование в Пк порошковых красок на основе термопластов, положительные качества и высокие эксплуатационные свойства Пк. Одновременно докладчик отметил необходимость постановки и развития теоретических работ по изучению порошковых полимеров. М. Р. Гейниш (ГИПИ ЛКП) сообщила о свойствах ряда порошковых эпоксидных смол (ПЭП-178, ПЭП-219, ПЭП-957, ПЭП-967) и полиэфирных (ППЭ-1130У и др.), рекомендованных для широкого использования. Будут созданы краски, отверждающиеся при более низких температурах и в более короткое время. В докладе группы авторов (Л. В. Козлов и др., ГИПИ ЛКП) дана оценка свойств новых акриловых порошковых красок (ПАК-1138 и ПАК-1142), Пк которыми отличаются высокой декоративностью; отмечено, что ведутся работы по их дальнейшему улучшению.

А. Д. Яковлев и Ю. А. Шангин рассказали о прикладных работах кафедры технологии лаков, красок и лакокрасочных покрытий ЛТИ им. Ленсовета по созданию порошковых красок на основе поливинилбутирала (ПВЛ-212) и поливинилхлорида (СХВ-713). Налажено их промышленное производство, краски пользуются большим спросом, в частности у предприятий машиностроительной и приборостроительной промышленности. А. К. Варденбург и др. (ВНИИЭлектромеханики) сделали сообщение о новых порошковых электроизоляционных материалах ЭП-6, ЭН-10 и ПДФ-10. Последний отличается и повышенной нагревостойкостью. Освоено опытное производство этих составов.

Э. В. Алексеев (НПО «Лакокраспокрытия») доложил о технике безопасности и охране труда при применении порошковых красок. В. В. Коваль (НПО «Лакокраспокрытия») дала оценку экономической эффективности использования порошковых Пк.

В. Д. Мельников и А. Е. Сафутин (НПО «Лакокраспокрытия») рассказали об особенностях технологии получения Пк из порошковых красок при нанесении их в электрополе; сформулировали требования, которые предъявляются в данном случае к полиэфирным и акриловым порошкам. Д. А. Родченко и Н. И. Егоренков (Институт механики металлополимерных систем АН БССР) представили доклады, освещающие свойства и особенности формирования Пк из порошков кристаллических полимеров — фторопластов, пентапласта, полиэтилена. В двух других докладах этого института (О. Р. Юркевич) описан процесс псевдооживления смесевых — наполненных и полимер-полимерных композиций; вскрыты факторы, влияющие на процесс сепарации частиц. Одновременно рассмотрены (с технической точки зрения) некоторые закономерности процесса формирования антифрикционных Пк из поликапроаида.

С. Н. Толстая и Г. К. Гилядов (ИФХ АН СССР) обратили внимание на вопросы пигментирования порошковых пленкообразователей и связанную с этим необходимость модификации поверхности пигментов с целью регулирования процессов смазывания и ускорения пленкообразования.

Е. В. Давыдова (ГИПИ ЛКП) изложила некоторые закономерности измельчения в процессе производства порошковых красок в струйной мельнице, отличающегося относительно большой производительностью и высокой дисперсностью конечного продукта. Тов. Куроченко (НИИПластмасс) рассказал о разработке полиамидного порошка ПА-12, близкого по свойствам к рильсану; предполагается организация его промышленного выпуска. В. Г. Евстигнеев (ЛТИ им. Ленсовета) доложил о новых перспективных направлениях в технологии формирования самых разных Пк из порошковых пленкообразователей, связанных с применением растворителей, отвердителей и мономеров (в паровой и аэрозольной фазе).

Р. А. Мачевская (НПО «Лакокраспокрытия») осветила важный вопрос — подготовку поверхности изделий при нанесении порошковых Пк. Она подчеркнула, что наибольшего внимания заслуживают химические методы подготовки, в первую очередь фосфатирование. Г. А. Кракович (ВПИЭлектро) сделал доклад на тему «Состояние и перспективы использования порошковых полимерных покрытий в электротехнической промышленности», в котором, в частности, рассказал о ряде механизированных установок, проектирование и разработка которых закончены институтом.

В. Ф. Здор поделился многолетним опытом Вагоностроительного завода им. Егорова (г. Ленинград) в части разработки оборудования и промышленного применения порошковых красок ПВЛ-212, полиамидных и полиэтиленовых порошков. И. М. Кубицкая и И. Б. Рубинштейн (ВНИИЛитмаш) рассказали о технологии нанесения Пк из порошков пентапласта, полиэтилена и др. полимеров на трубы разного диаметра и о применяемом оборудовании. В докладе О. И. Булгакова освещались вопросы технологии и оборудования для нанесения порошковых красок на наружную поверхность кипятильников; дана характеристика высокопроизводительной установки, работающей на поливинилбутиральных красках ПВЛ-212.

Ю. Ф. Рогожин (ВНИИЭлектромеханики) доложил об установке для нанесения эпоксидных Пк хорошего качества на электротехнические детали сложной конфигурации. Г. П. Григорьев описал оборудование и установки, разработанные НПО «Лакокраспокрытия»; особый интерес представляет установка для напыления Пк в электрополе.

На совещании с обобщающим докладом выступил зам. начальника В/О «Союзкраска» Б. Б. Кудрявцев, который подчеркнул роль Объединения в развитии исследований и организации производства порошковых красок и доложил о перспективах выпуска этих материалов на ближайшие 10—15 лет.

Совещание приняло развернутое решение, направленное на дальнейшее развитие производства и технологии нанесения порошковых материалов.

А. Д. Яковлев, П. Г. Гусин



## Всесоюзное совещание по защите от коррозии строительных конструкций

С 13 по 15 ноября 1973 г. в Киеве проходило Всесоюзное научно-техническое совещание, посвященное защите строительных материалов и конструкций от коррозии. Оно было организовано Комитетом по коррозии и защите металлов ВСНТО, Госстроем СССР, Госстроем УССР, Министерством монтажных и специальных строительных работ СССР, Министерством сельского строительства СССР, Центральным и Украинским республиканским правлением НТО строительной индустрии.

На совещании присутствовали представители от 14 министерств и 45 научно-производственных организаций, всего 300 чел. из 40 городов Советского Союза.

На пленарном заседании было заслушано 9 докладов, посвященных состоянию проблемы борьбы с коррозией (докладчик В. М. Москвин), коррозии и защите металлических строительных конструкций (докладчик А. И. Голубев), производственному опыту защиты строительных конструкций (В. Я. Винарский) и др.

Большой интерес вызвал доклад С. В. Якубовича о перспективах развития производства лакокрасочных покрытий для антикоррозионной защиты.

На совещании работало 4 секции:

1. Коррозия бетона.

2. Защита стальных и алюминиевых конструкций от коррозии.

3. Коррозия и защита стальной арматуры и закладных деталей в железобетонных конструкциях.

4. Лакокрасочные покрытия и полимерные материалы.

На секционных заседаниях было прочитано 26 обобщающих докладов.

В заседаниях 4-й секции участвовало более 100 специалистов. С большим вниманием были заслушаны доклады В. В. Шнейдеровой (о защите бетона лакокрасочными покрытиями), Ф. И. Рубинштейн (о защите металла антикоррозионными грунтами и ингибированными лакокрасочными покрытиями), С. В. Якубовича (о новых лакокрасочных материалах и покрытиях). После докладов состоялась дискуссия, в которой приняло участие 13 человек. Материалы совещания опубликованы в 4 сборниках «Защита строительных материалов и конструкций от коррозии» (тезисы докладов Всесоюзного научно-технического совещания), изд. ВСНТО, Киев, 1973, т. I—IV.

Совещание обсудило и приняло развернутое решение и рекомендации.

*Ф. И. Рубинштейн*

## КОНКУРСЫ РАБОЧЕГО МАСТЕРСТВА

Важным средством повышения рабочего мастерства стали конкурсы по профессии, завоевавшие большую популярность. В ноябре 1973 года такие конкурсы впервые были проведены на предприятиях В/О «Союзкраска».

С 19 по 23 ноября в Ростове-на-Дону на химическом заводе коммунистического труда имени Октябрьской революции состоялся отраслевой конкурс профессионального мастерства старших аппаратчиков муфельных печей. Цинкobelильный цех № 1, где проходил конкурс, является цехом высокой культуры производства. В нем механизированы все трудоемкие операции, начиная от транспортировки металлического цинка со склада и кончая упаковкой готовой продукции. Около 80% цинковых белил цех выпускает с государственным Знаком качества.

На конкурс в Ростов-на-Дону съехались лучшие старшие аппаратчики муфельных печей Днепропетровского, Киевского, Челябинского лакокрасочных заводов, Ярославского завода «Победа рабочих» и ЛПО «Лакокраска». Участникам конкурса предстояло показать свое мастерство в работе у печей и знание технологии проводимого процесса. Комиссией учитывались такие показатели, как время колки металлического цинка на эксцентриковом прессе, продолжительность его загрузки в печь, время удаления серой окиси из окислительных колодцев, сбора ее в контейнер с уборкой фронтальной части печи и вылетов. Отдельно был проведен экзамен по проверке знаний технологической сущности процесса получения белил, правил техники безопасности и условий, обеспечивающих нормальное течение процесса и изготовление продукта высокого качества.

Участники конкурса продемонстрировали профессиональные навыки, разносторонние знания и умение вникнуть в суть проводимого процесса. Первое место присуждено старшему аппаратчику завода имени Октябрьской революции П. М. Бурлину, второе — старшему аппаратчику Челябинского ЛКЗ И. М. Кошелеву, третье — старшему аппаратчику ЛПО «Лакокраска» С. Е. Дворникову. Победителям были вручены почетные дипломы и памятные подарки. Конкурсная комиссия отметила также высокие показатели работы и хорошую теоретическую подготовку старших аппаратчиков А. Г. Струникова (завод «Победа рабочих»), В. Е. Окунева (Челябинский ЛКЗ) и П. П. Каракуца (завод имени Октябрьской революции). Они награждены почетными грамотами.

С 20 по 22 ноября в Ярославле на заводе коммунистического труда «Свободный труд» был проведен конкурс мастерства аппаратчиков-краскотеров тертых красок. В нем приняли участие лучшие представители этой профессии Днепропетровского, Киевского, Пермского ЛКЗ, завода «Свободный труд», Ростовского химического завода им. Октябрьской революции, ЛПО «Лакокраска», Бориславского и Черновицкого химических заводов и Кутаисского литопонного завода. В первый день конкурса состоялся теоретический экзамен, на котором выявлялись знания соревнующимися правил техники безопасности, противопожарной инструкции, техминимума по профессии и требований тарифно-квалификационного справочника. На следующий день участники конкурса работали на краскотерочных машинах. Главными критериями оценки их работы являлись качество наработанной краски и ее количество за установленное время. Учитывались также затраты времени на прием и сдачу смены, зачистку оборудования.

Лучшей по итогам конкурса признана М. А. Трофимова — аппаратчик ЛПО «Лакокраска». Она удостоена звания «Мастер — золотые руки» и награждена почетной грамотой и памятным подарком. Второе место занял И. В. Бишко (Бориславский химический завод), третье место — А. И. Малинина (завод «Свободный труд»). Им вручены почетные грамоты и памятные подарки.

Всем участникам конкурсов выданы денежные премии. Конкурсные комиссии отметили, что руководство и общественные организации заводов «Свободный труд» и им. Октябрьской революции сумели хорошо провести соревнования. Личные контакты, наблюдение за приемами работы товарищей, широкий обмен опытом, накопленным лучшими аппаратчиками отрасли, были полезны всем участникам соревнования. Проведенные конкурсы позволили выявить наиболее рациональные методы труда и технологические схемы производства продукции.

Тщательное изучение итогов конкурсов на каждом предприятии будет способствовать дальнейшему повышению эффективности социалистического соревнования, росту производительности труда на каждом рабочем месте и увеличению выпуска продукции высокого качества с наименьшими трудовыми затратами.

*Э. В. Богородцова*



## Заседание «Совета директоров» В/О «Союзкраска»

9—10 января 1974 года в Москве состоялось очередное заседание «Совета директоров» Всесоюзного Государственного хозрасчетного Объединения промышленности лаков и красок «Союзкраска».

На заседании были рассмотрены итоги работы и выполнение социалистических обязательств за 1973 год, а также подведены итоги соцсоревнования предприятий подотрасли за IV квартал и результаты конкурсов по профессиям. Принято решение о разработке условий соцсоревнования одноименных цехов разных заводов — по производству лаков, эмалей и цинковых белил.

Был доложен и обсужден проект социалистических обязательств отрасли на 1974 год.

Кроме того, на заседании были заслушаны следующие информационные сообщения:

— о состоянии техники безопасности на предприятиях;

— о расходных нормах сырья на одинаковую продукцию, производимую различными заводами.

Директорат рассмотрел предварительные соображения по основным направлениям развития (на период 1976—1980 гг.) производства, технико-экономических показателей и капитального строительства.

Участникам заседания были продемонстрированы кинофильмы «Рождение завтрашнего дня» (посвящен заводу «Свободный труд»), «Радуга над Волгой» (посвящен заводу «Победа рабочих»), о конкурсе мастерства аппаратчиков-краскотеров, о мягких складывающихся контейнерах для сыпучих грузов, в том числе для минеральных пигментов (2 фильма).

## Ярославский химический комбинат

С 1 января 1974 года на базе слияния ярославских лакокрасочных заводов «Свободный труд» и «Победа рабочих» создан Ярославский химический комбинат, с подчинением его Всесоюзному Объединению «Союзкраска».

Опечатки, замеченные в № 5 за 1973 год

| Стр. | Строка        | Колонка | Напечатано                | Должно быть              |
|------|---------------|---------|---------------------------|--------------------------|
| 73   | Первая сверху | левая   | 140—150 г/см <sup>2</sup> | 140—150 г/м <sup>2</sup> |



# РЕФЕРАТЫ

УДК 667.633.263.3:678.643/42'5:547.568.1

**НОВЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ БЕНЗИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА**, Сорокин М. Ф., Кочнова З. А., Шодэ Л. Г., Бойцова Л. С., Соколова Г. Д., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 1—3.

Показана возможность использования бензилглицидилового эфира для получения полиуретановых лаковых композиций и эпоксидных лаков без растворителей. Установлено, что полиуретановые лаковые композиции этого типа образуют покрытия с высокими механическими и защитными свойствами, особенно к действию агрессивных сред. Покрытия на основе лаков без растворителей с использованием бензилглицидилового эфира также обладают высокой химической стойкостью. Исследован процесс синтеза бензилглицидилового эфира и установлены оптимальные условия его проведения. Табл. 5, лит. ссылок 8.

УДК 667.6:667.648.3:542.65:66.047.16

**ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФАТНО-ГРУНТОВОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ТЕРМООСАЖДЕНИЕМ**, Глазер Г. М., Охрименко И. С., Верхоланцев В. В., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 4—5.

Рассмотрены некоторые закономерности получения полимерных грунтовочных покрытий с фосфатным подслоем методом термоосаждения из композиций на основе латекса СКН-40ИГП и монофосфата цинка. Экспериментально найдены условия получения оптимальной массы полимерного покрытия (30—100 мг/см<sup>2</sup>) и фосфатного слоя (2—4 мг/см<sup>2</sup>). Илл. 2.

УДК 661.851.3:546.815

**ПОЛУЧЕНИЕ СУРИКА ИЗ СВИНЦОВОГО ПОРОШКА**, Драгулин Э. М., Иофе Л. Н., Новоселова Н. А., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 5—7.

Приведены результаты сравнительного исследования процесса окисления глета-полуфабриката и свинцового порошка методами химического анализа и дериватографии. Показано, что свинцовый порошок является перспективным исходным материалом для производства свинцового сурика, так как применение его дает возможность сократить время окисления до товарного продукта. Предложен ступенчатый температурный режим окисления для получения однородного продукта. Лит. ссылок 4, илл. 3.

УДК 667.612.64:678.764.43+547.288

**ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМОЙ СИСТЕМЫ АКРИЛОВЫЙ СОПОЛИМЕР — АЦЕТОНФОРМАЛЬДЕГИДНЫЙ ОЛИГОМЕР**, Архипов М. И., Павленкова Т. Г., Марудина Н. В., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 7—8.

Изучено формирование лаковой пленки из водорастворимой композиции на основе тройного акрилового сополимера и ацетонформальдегидного олигомера и влияние температуры на процессе пленкообразования. Получены пленки с удовлетворительными физико-механическими свойствами. Табл. 1, лис. ссылок 6, илл. 2.

УДК 667.613.2:667.6:667.622.118.22

**ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНОГО ХЛОРА В ТЮО НА АТМОСФЕРОСТОЙКОСТЬ ПИГМЕНТИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ**, Стремилева Н. Н., Коломеев А. И., Нерубашенко В. В., Ермолаева Т. А., Пограничная Р. М., Соколова Л. П., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 9—10.

Показано отрицательное влияние Cl, сорбированного на поверхность ТЮО, на атмосферостойкость пигментированных покрытий. Предложена количественная оценка предельно допустимого содержания хлора, которое не должно превышать 0,02%. Табл. 1, лит. ссылок 5, илл. 2.

УДК 543.876:667.621.26:(678.674+678.652/737'21)

**НЕКОТОРЫЕ ПРИЧИНЫ НЕСТАБИЛЬНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АЛКИДНО-МЕЛАМИНОВЫХ СМОЛЫ**, Коган Н. Д., Рекунова М. М., Лазарева Г. А., Крылова И. А., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 10—11.

Изучен процесс потери стабильности во времени водных растворов алкидно-меламиновой смолы — связующего белой эмали МЛ-28. Показано, методом ИК-спектроскопии что основной причиной нестабильности электроф-

резных материалов является гидролиз по солевым группам, что ведет к изменению гидрофильно-гидрофобного баланса и к коагуляции. Рекомендовано для смол с кислотным числом порядка 50 поддерживать pH 8,0—8,2. Использование тристадоламина дает возможность увеличить стабильность систем в 3—4 раза. Илл. 2.

УДК 667.622.1:667.613.2

**ПОЛУЧЕНИЕ ЦВЕТНЫХ АТМОСФЕРОСТОЙКИХ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ЯРЕГСКИХ КОНЦЕНТРАТОВ**, Ермолаева Т. А., Богатырев П. М., Звегинцева Н. П., Генс М. А., Авджиев Г. Р., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 12.

Получены цветные атмосферостойкие пигменты различных оттенков от светло-бежевых до светло-коричневых из Ярегских рутново-кварцевых концентратов путем прокалывания при 700—950 °C в течение 1—2 ч и измельчения в мельницах для сухого помола и струйных мельницах. Густотертые краски, изготовленные на опытных партиях цветных титановых пигментов и олифе оксоль, не уступают по качеству и атмосферостойкости серийным партиям густотертых красок на основе цинковых белил. Табл. 1.

УДК 543.876:667.638.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ СВИНЦОВО-СУРИЧНОЙ ГРУНТОВКИ № 81**, Драгулин Э. М., Иофе Л. Н., Суслора Г. Д., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 14.

Показано, что в свинцово-суричной грунтовке № 81 содержится свинец различной степени окисления, что обуславливает одновременное протекание обменных и окислительно-восстановительных процессов, которые и вызывают нарушение стабильности грунтовок при хранении. Лит. ссылок 3, илл. 1.

УДК 678.023:678.643/42'5+667.621.64

**МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗОЙ КАУЧУКА**, Кухарь В. П., Грибова Н. Я., Якубович С. В., Козлов П. В., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 13—14.

Электронномикроскопическим, диэлектрическим и термомеханическим методами показан гетерофазный характер распределения каучука СКН-40 в матрице ЭД-5. Наличие дисперсной фазы каучука в указанной композиции приводит к резкому возрастанию динамических свойств материалов на ее основе. Табл. 1, илл. 1.

УДК 667.612.36:(667.621.22+667.622.118.22)

**УСТАНОВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО КОЛИЧЕСТВА ДИСПЕРГАТОРА ДЛЯ РАЗМОЛА ВОДНЫХ ПАСТ ДВУОКИСИ ТИТАНА**, Гузайрова А. А., Бобыренко Ю. Я., Лелев Л. М., Ларина С. Г., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 15—16.

Отработан в лаборатории и проверен в опытно-промышленных условиях метод определения оптимального количества стабилизатора (обеспечивающего эффективное диспергирование водных суспензий двуокиси титана), который заключается в добавке стабилизатора до достижения вязкости суспензии 18—25 с по ВЗ-4. Табл. 2, илл. 1.

УДК 667.636.42:401.7

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ЛАКОВЫХ ПОКРЫТИЙ СУДОВОЙ ДРЕВЕЩИНЫ**, Матасов Ю. К., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 16—19.

Предложена методика прогнозирования долговечности лаковых покрытий по дереву, эксплуатирующихся в помещениях судов при одновременном влиянии температуры на прочность и напряжения в покрытиях действующие напряжения заменены эквивалентными, приведенными к одному значению температуры с помощью графиков температурно-временной зависимости прочности. По методике рассчитана долговечность покрытий лаком МЧ-52 и акрилатными латексами. Расчетные данные согласуются с результатами натурных испытаний. Табл. 1, лит. ссылок 13, илл. 4.

УДК 667.6:678.643/42'5:620.197.6

**ЗАЩИТА МЕТАЛЛА В АГРЕССИВНЫХ ШАХТНЫХ ВОДАХ ЭПОКСИДНО-ХЛОРКАУЧУКОВЫМИ ПОКРЫТИЯМИ**, Андрющенко Ф. К., Шагиденко В. И., Хаджай Т. А., Мучник П. И., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 19—21.

Исследованы защитные свойства хлоркаучуковых и эпоксидно-хлоркаучуковых покрытий в шахтных водах. Показано, что для характеристики защитных свойств в этом случае можно использовать скорость подпленочной коррозии. Для применения в шахтных водах рекомендуется состав КЧ-1 (эмаль КЧ-749 : смола ЭД-16 — 10 : 1). Лит. ссылок 4, илл. 3.

УДК 678.029.5:676

**ПОВЕРХНОСТНОЕ ОКРАШИВАНИЕ ЛИС-ТОВОГО КАРТОНА И ИЗДЕЛИЙ ИЗ НЕГО**, Иошпе М. Л., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 21—23.

Приведены лакокрасочные материалы и технология окраски, рекомендуемые для декоративной и защитной отделки листового картона, эксплуатирующегося в разных условиях.

УДК 667.6:678.643/42'5

**ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИЗОЦИАНАТНОГО ОТВЕРДИТЕЛЯ ДЛЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ Э-41**, Виноградова Л. М., Крус Г. И., Гуревич Т. Н., Санжаровский А. Т., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 23—25.

Исследовано влияние концентрации 2,4-толуилдизоцианата (продукта 102Т) и режимов формирования на механизм отверждения, структуру и свойства эпоксидной смолы. На основании полученных данных для отверждения лакокрасочных композиций на основе смолы Э-41 рекомендовано вводить 33,3% продукта 102Т (в расчете на сухую смолу) и отверждение проводить при 120 °C 2—3 ч. Табл. 1, библи. 5, илл. 3.

УДК 667.6:678.643/42'5

**СТОЙКОСТЬ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ К ЭРОЗИОННОМУ ИЗНАШИВАНИЮ**, Грозинская З. П., Биттер А. А., Васильева Н. Г., Зубов П. И., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 25—27.

Установлено, что эпоксидные покрытия на основе лаков ЭП-547 и ЭП-079 обладают высокой эрозионной стойкостью, зависящей от способа нанесения, температурного режима и времени отверждения. У покрытий ЭП-547, имеющих способность переходить в высокоэластическое состояние при более низких температурах, чем ЭП-079, наблюдается большая стойкость к эрозионному изнашиванию. Определены долговечность при изнашивании, твердость, деформационные свойства и температурная зависимость износа указанных покрытий от условий их формирования. Лит. ссылок 4, илл. 4.

УДК 667.6:678-944:678.742.2

**УЛУЧШЕНИЕ ЗАЩИТНОЙ СПОСОБНОСТИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ХЛОРСУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА**, Обносков В. В., Айзенфельд Ц. Б., Батурина Л. С., Гольдин Г. С., Михлин В. Э., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 27—29.

Показано, что использование циклолисаминов в качестве отвердителей для ХСПЭ дает возможность получить лакокрасочный материал, способный давать покрытия на углеродистой стали, обладающие высокой защитной способностью в агрессивных средах и хорошими физико-механическими характеристиками. Табл. 2, лит. ссылок 7, илл. 2.

УДК 620.199:667.5.019.23

**ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ К СВЕТОВОМУ СТАРЕНИЮ ПО ИХ ОПТИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ**, Каневская Е. А., Щепилов А. М., Юхтина А. И., Зубов П. И., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 29—31.

Исследованы оптические свойства лакокрасочных покрытий и их устойчивость к процессам светового разрушения (потеря блеска, изменение массы). Установлено, что определение оптических свойств для лакокрасочных покрытий на основе одного и того же пленкообразующего, но с различным составом пигментной части позволяет оценить их относительную устойчивость к процессам светового разрушения. Табл. 1, лит. ссылок 11, илл. 4.

УДК 667.633.26:36.42

**ФОРМИРОВАНИЕ ЛАКОВОЙ ПЛЕНКИ ПРИ ОТДЕЛКЕ ДЕРЕВЯННЫХ ДЕТАЛЕЙ МЕТОДОМ ОКУНАНИЯ**, Родионов С. В., Головач Л. В., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 32—33.

Установлено, что движение лакового слоя после извлечения детали из лака зависит в основном от толщины увеличенного детально слоя лака. Получены формулы, выражающие зависимость толщины покрытия от технологических параметров при отделке деталей методом окунания. Этими формулами можно пользоваться и для определения некоторых параметров — вязкости лака и скорости извлечения деталей. Библи. 4, илл. 3.



УДК 667.6:678.473.3:541.18.025

ВЛИЯНИЕ ТИКСОТРОПНЫХ ДОБАВОК НА ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ХЛОРОКАУЧУКОВЫХ ЭМАЛЕЙ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ХРАНЕНИИ, Бендукидзе Н. С., Амфитеатрова Т. А., Якубович С. В., Маркина В. С., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 34—35.

Найдено, что добавки тиксотрола и бентона стабилизируют систему в процессе хранения. Однако защитные свойства покрытий с тиксотролом значительно выше, чем с бентоном. Найдено, что покрытия из эмалей, содержащих 1% тиксотрола, после хранения в течение 7 мес. почти не меняют своих защитных свойств. Табл. 2.

УДК 667.633.2:678.473.2

ПОВЫШЕНИЕ СТОЙКОСТИ ПОКРЫТИЙ ИЗ ФТОРОПЛАСТА-3, Родченко Д. А., Бельй В. А., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 35—36.

Показано, что за счет введения тонкодисперсных модифицирующих добавок, способных сместить область оптимальной кристаллизации Ф-3 в сторону более высоких температур (например  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{CdO}$  и др.), долговечность покрытий при тепловом старении повышается в 2—3 раза. Лит. ссылки 3, илл. 2.

УДК 66.018.86:678.026.3:546.16

ФТОРОПЛАСТОВЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЛАБОРАТОРНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ПРИ РАБОТЕ С РАДИОАКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ, Шигорина И. И., Егоров Б. Н., Шигорин В. Г., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 36—38.

Приведена классификация изделий защитной техники с учетом эксплуатационных условий и свойств основных типов полимерных покрытий. Рассмотрены фторопластовые покрытия горячей и холодной сушки для защиты подобных изделий. Приведены результаты производственных испытаний и рекомендации по применению фторопластовых покрытий при серийном производстве, ремонте и дезактивации изделий защитной техники. Лит. ссылки 9.

УДК 543.544:668.473

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТАЛЛОВОГО МАСЛА, Фомин А. С., Архипов М. И., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 38—40.

Методом газожидкостной хроматографии проделан количественный анализ таллового масла-сырца на вновь синтезированной неподвижной фазе ДЭГМП. Полученные результаты позволяют рекомендовать этот метод для анализа таллового масла. Табл. 1, лит. ссылки 14, илл. 1.

УДК 667.612.6

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УКРЫВИСТОСТИ, Ермилов П. И., Третьякова Е. П., Шаброва Л. А., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 40—41.

Проведена сравнительная оценка пяти методов определения укрывистости двуокиси титана в пентафталеовом лаке. Показана линейная зависимость укрывистости от степени дисперсности (флокуляции) пигмента. Установлено, что стандартный метод «шахматной доски» показывает завышенный расход пигмента.

Для определения укрывистости большого числа образцов рекомендован наименее трудоемкий и более точный инструментально-математический метод. Лит. ссылки 6, илл. 1.

УДК 667.6:620.179.4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЧНОСТИ СВЯЗИ ПОКРЫТИЙ СО СТАЛЬЮ НЕРАЗРУШАЮЩИМ МЕТОДОМ, Красильников А. И., Лозовик Г. Я., Айзенфельд Ц. Б., Хархардин С. И., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 42—43.

Показана возможность оценки адгезионных свойств покрытий с помощью неразрушающего метода — путем измерения стационарного потенциала и плотности тока анодной поляризации. Табл. 1, лит. ссылки 8, илл. 4.

УДК 667.6:620.199:531.66

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТВЕРДОСТИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ПО ГЛУБИНЕ ВНЕДРЕНИЯ ИНДЕНТОРА ПРИ МАЛЫХ НАГРУЗКАХ, Глonti Н. Г., Зотов А. А., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 44—45.

Описан прибор ПТЛ, созданный на базе прибора ПИТ-3 и основанный на принципе непосредственного измерения глубины входа индентора в материал. Лит. ссылки 3, илл. 2.

УДК 535.24:546.72:667.622.118.22

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЖЕЛЕЗА В ПИГМЕНТНОЙ ДВУОКИСИ ТИТАНА, Банюкина К. И., Жолнин А. В., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 45—46.

Предложен экстракционно-фотометрический метод определения микроколичеств ( $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}\%$ ) железа в двуокиси титана по реакции с 1-нитрозо-2-нафтолом. Вероятное квадратичное отклонение среднего арифметического не более 0,28, максимальная относительная ошибка 3%. Табл. 1.

УДК 543.544:678.674

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СПИРТОВЫХ КОМПОНЕНТОВ АЛКИДНЫХ И ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ, Лушчик В. И., Злобина В. Р., Гомозова В. Г., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 46—47.

Разработана методика хроматографического определения спиртовых компонентов в алкидных и полиэфирных смолах путем омыления их полиэтиленполиаминном. Ошибка определения не превышала  $\pm 5$  от.%. Лит. ссылки 5.

УДК 667.612.36

РАЦИОНАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ДИСОЛЬВЕР — БИСЕРНАЯ МЕЛЬНИЦА, Бунцельман Б. И., Бродский Ю. М., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 47—49.

Описан метод составления рецептуры диспергирования в дисольвере с учетом его особенностей как диспергирующего аппарата. Метод позволяет повысить производительность бисерной мельницы. Он использован при внедрении новой технологии производства эмали МС-17 черной. Табл. 2; лит. ссылки 3, илл. 2.

УДК 667.661.92

РАСЧЕТ СУШИЛЬНЫХ УСТАНОВОК С ГАЗОВЫМИ ТОПОЧНО-ОЧИСТНЫМИ УСТРОЙСТВАМИ, Сенкевич Э. В., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 49—52.

Предложена методика расчета сушильных установок с использованием отбросного воздуха в качестве окислителя для сжигания природного газа. Проанализированы дополнительные статьи прихода тепла и изменения температурного режима при очистке газовых выбросов от паров органических растворителей в существующих топочных устройствах. Приведены примеры расчета сушил с очисткой отбросного воздуха. Лит. ссылки 4, илл. 4.

УДК 667.661.2

ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ЛИНИЙ ОКРАСКИ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ, Чепенко И. К., Шимкевич Т. Е., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 52—54.

Описаны схемы линий окраски металлоконструкций, предназначенных для использования при проектировании новых или реконструкции существующих заводов металлоконструкций. Илл. 1.

УДК 625.2:620.197.6

ОКРАСКА ВАГОНОВ ЭЛЕКТРОПОЕЗДОВ НА МОСКОВСКОМ ЛОКОМОТИВРЕМОНТНОМ ЗАВОДЕ, Луковский А. М., Шувалов В. Н., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 54—57.

Описана автоматизированная линия электроокраски вагонов электропоездов, внедренная на Московском локомотивном заводе. Приводятся способы улучшения работы окрасочно-сушильного оборудования. Дается описание устройства для многоцветной окраски в электрическом поле высокого напряжения. Илл. 3.

УДК 661.882.2.033

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПАРА В ПРОЦЕССЕ СУЛЬФАТИЗАЦИИ ТИТАНОСодержащего сырья, Боброва А. М., Григорович В. А., Бронников В. К., Мотченко Л. П., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 57—59.

Проведен анализ условий паровоздушного подогрева в реакторах разложения. На основании данных по подогреву, сравнения конструктивных особенностей аппаратуры установлены причины пульсаций и разрушения керамических вставок в промышленных реакторах разложения. Предложены технические мероприятия по реконструкции распределительных коллекторов. Табл. 1, лит. ссылки 8, илл. 3.

УДК 667.6:66.048.9:621.57.048

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ ИСПАРИТЕЛЕЙ В ЛАКОКРАСОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ, Андреев И. П., Гельперин Н. И., Туманский А. С., Брусиловский М. Г., Марченко А. Н., Плавник В. П., Попова Т. Е., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 60—61.

Описан процесс отгонки толуола из раствора эпоксидной смолы Э-40. Табл. 3, илл. 1.

УДК 667.636.25

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ЭПОКСИДНО-ФУРФУРОВОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ БЕТОННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ, Манцевич Р. П., Чернов А. В., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 61—63.

На основании ускоренных и трехлетних натуральных испытаний для ремонтной окраски стволов грануляционных башен в цехах производства карбамида рекомендована краска «ЭФ». Состав ее включает смолу ЭД-6, фурфурол, солянокислый анилин, пигменты и ПЭПА. Табл. 1, лит. ссылки 5, илл. 3.

УДК 621.798.8

УСТАНОВКА ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ФЛЯГ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩАЯ ГИГИЕНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ТРУДА, Куприянов Ю. М., Яманин В. П., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 64.

Описана конструкция опытной конвейерной установки для очистки фляг из-под лакокрасочных материалов выжиганием. Производительность установки 58 шт/ч.

УДК 621.643:620.197.6

НАНЕСЕНИЕ СУДОВЫХ КРАСОК НА ВНУТРЕННЮЮ ПОВЕРХНОСТЬ ТРУБ С ПОМОЩЬЮ АППАРАТА ВТ-500/2000, Гоц В. Л., Полякова Г. А., Числовская И. А., Назарова Е. В., Голосин В. Т., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 65.

Описаны технологические особенности нанесения красок ЭЖК-40, ЭП-755, ЭП-72 и ХС-717 распылением на внутреннюю поверхность труб диаметром 550—820 мм, длиной до 12 м.

УДК 667.621.53:33.24

УПЛОТНИТЕЛЬНАЯ МАСТИКА ДЛЯ СВАРНЫХ ШВОВ, Бугай Н. А., Голубева Н. С., Землякова Г. С., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 66.

Описаны свойства новой уплотнительной мастики, предназначенной для герметизации швов металла, свариваемого методом точечной сварки; приведены ее физико-технические данные.

УДК 658:65.011.56

ПРИМЕНЕНИЕ МАТРИЧНЫХ МЕТОДОВ В АВТОМАТИЗИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ УПРАВЛЕНИЯ МНОГОАССОРТИМЕНТНЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ ПРЕДПРИЯТИЯМИ, Ермоленко Б. В., Кафаров В. В., Травина Г. Я., Спорыхина В. И., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 67—69.

Предложены принципы построения математической модели для многоассортиментных предприятий на примере матриц расходных норм сырья и внутривозвратных полуфабрикатов. Введены покомпонентные матричные операции, употребляемые для решения ряда задач планирования и управления. Табл. 1.

УДК (047)667.6:003

ЛАКОКРАСОЧНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ В КРУПНЕЙШИХ КАПИТАЛИСТИЧЕСКИХ СТРАНАХ, Горфункель Р. Б., Рахлина З. В., Ракузина Т. Б., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 71—73.

Обзор литературы. Табл. 5, лит. ссылки 29.

УДК (047)667.622.118.22

ПРОИЗВОДСТВО ДВУОКИСИ ТИТАНА В РАЗВИТЫХ КАПИТАЛИСТИЧЕСКИХ СТРАНАХ, Садовская О. А., Гладышев Г. Ю., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 74—77.

Обзор зарубежной литературы. Табл. 4, лит. ссылки 177.

УДК (047)547.495.1:665.381+678.674

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ УРЕТАНОВЫХ МАСЕЛ И УРАЛКИДОВ, Пронина И. А., Гвоздева Ф. Н., «Лакокрасочные материалы и их применение», 1974, № 1, с. 78—81.

Обзор литературы. Табл. 3, библиограф. 54.

УДК 667.644.3:621.319.7

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ РАСПЫЛИТЕЛИ С ИСТОЧНИКАМИ ПИТАНИЯ ПОНИЖЕННОГО НАПЯЖЕНИЯ, Корягина С. Д., Нестеров Г. А., Дубинин М. К., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 1, с. 81—83.

Обзор иностранных патентов. Лит. ссылки 15, илл. 5.



## К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Статьи, направляемые в журнал «Лакокрасочные материалы и их применение», должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Статья должна быть написана в сжатой и ясной форме и не носить характера отчета о проделанной работе. Объем ее не должен превышать 6 стр. машинописного текста, включая список литературы, количество иллюстраций — 5 шт. (варианты одного и того же рисунка — а, б, в... входят в общий счет). В изложении следует строго придерживаться современной технической терминологии. Категорически следует избегать повторения одних и тех же данных в таблицах, графиках и тексте статьи.

2. Рукопись представляется в 2 экземплярах, напечатанных на машинке на одной стороне листа через два интервала; с левой стороны оставляются поля 4 см. Рукопись (оба экземпляра) должна быть подписана всеми авторами с указанием их адресов и телефонов.

3. Химические и математические формулы и буквенные обозначения величин должны быть четко вписаны чернилами от руки. При этом во избежание ошибок при наборе показатели степени и другие надстрочные знаки необходимо отмечать скобкой  $\smile$ , а подстрочные скобкой  $\frown$ , заглавные буквы подчеркивать снизу двумя черточками (например,  $\underline{\underline{O}}$ ), а строчные — двумя черточками сверху (например,  $\overset{\sim}{o}$ ); нуль оставлять без подчеркивания. Греческие буквы обводятся красным карандашом.

4. Таблицы располагают в соответствующих местах текста; каждой из них дается порядковый номер. В таблицах указывается наименование величин и их размерность.

5. Рисунки и графики должны быть выполнены тушью на белой бумаге или кальке, с указанием на обороте номера рисунка и фамилии автора статьи. На полях рукописи указывается место рисунка, в тексте — ссылка на него. Перечень подписей к иллюстрациям следует приложить к рукописи.

6. Ссылки на литературу должны быть собраны в конце статьи в виде списка, в порядке их упоминания в тексте. Список должен быть оформлен следующим образом:

а) книги и монографии — фамилии и инициалы авторов, название книги, порядковый номер издания (начиная со второго издания), том, выпуск, сведения о переводе, инициалы и фамилию редактора (для переводных изданий), место издания, издательство, год издания, общее количество страниц в книге и те, которыми пользовались;

б) журнальные статьи, статьи из трудов — фамилии и инициалы авторов, название журнала, год издания, том, номер журнала, выпуск, страницы, на которых помещена статья (через тире);

в) статьи из сборников — фамилии и инициалы авторов, название сборника (перед названием указывают — В кн.:), том, номер, выпуск, место издания, издательство, год, страницы, на которых помещена статья;

г) ссылка на авторское свидетельство может помещаться только при указании года, номера и страницы бюллетеня «Открытия, изобретения...», в котором оно опубликовано;

д) в ссылке на диссертацию необходимо указать название института, в котором была защищена диссертация, год защиты.

Иностранные фамилии давать в иностранной транскрипции.

7. В тексте, за исключением общепринятых сокращений — химических, физических, математических величин, мер (только после цифр), употребление сокращений не допускается.

8. На отдельном листе присылается краткий реферат объемом не более 0,7 страницы машинописного текста, отпечатанного через два интервала.

9. Категорически воспрещается посылать один и тот же материал в разные издания.

Статьи, не удовлетворяющие перечисленным требованиям, будут возвращаться авторам.

Исходя из состояния портфеля, редакция может предложить автору переработать представленную им статью в краткое сообщение, по объему не превышающее 1,5—2 стр. с 2 илл.

Редакция оставляет за собой право отклонять статьи вследствие ограниченного объема журнала.



# СОДЕРЖАНИЕ

## Лакокрасочные материалы и полупродукты

- Новые лакокрасочные материалы на основе полимеров бензилглицидилового эфира — М. Ф. Сорокин, З. А. Кочнова, Л. Г. Шодэ, Л. С. Бойцова, Т. Д. Соколова
- Получение фосфатно-грунтовочных покрытий термоосаждением — Г. М. Глазер, И. С. Охрименко, В. В. Верхованцев
- Получение сурика из свинцового порошка — Э. М. Драгулин, Л. Н. Иофе, Н. А. Новоселова
- Пленкообразующие свойства водорастворимой системы акриловый сополимер — ацетонформальдегидный олигомер — М. И. Архипов, Т. Г. Павленкова, Н. В. Марадудина
- Влияние примесного хлора в  $TiO_2$  на атмосферостойкость пигментированных покрытий — Н. Н. Стремиллова, А. И. Коломоец, В. В. Нерубашенко, Т. А. Ермолаева, Р. М. Позраничная, Л. П. Соколова
- Некоторые причины нестабильности водных растворов алкидно-меламиновой смолы — Н. Д. Коган, М. М. Рекунова, Г. А. Лазарева, И. А. Крылова
- Получение цветных атмосферостойких пигментов на основе Ярегских концентратов — Т. А. Ермолаева, П. М. Богатырев, Н. П. Звездинцева, М. А. Генс, Г. Р. Авджиев
- Модификация эпоксидной смолы дисперсной фазой каучука — В. П. Кухарь, Н. Я. Грибкова, С. В. Якубович, П. В. Козлов
- Исследование стабильности свинцово-сурьчаной грунтовки № 81 — Э. М. Драгулин, Л. Н. Иофе, Г. Д. Суслова
- Установление оптимального количества диспергатора для размолва водных паст двуокиси титана — А. А. Гузаирова, Ю. Я. Бобыренко, Л. М. Ленев, С. Г. Ларина

## Применение лакокрасочных материалов

- Прогнозирование долговечности лаковых покрытий судовой древесины — Ю. К. Матасов
- Защита металла в агрессивных шахтных водах эпоксидно-хлоркаучуковыми покрытиями — Ф. К. Андрищенко, В. И. Шагайденко, Т. А. Хаджай, П. И. Мучник
- Поверхностное окрашивание листового картона и изделий из него — М. Л. Иошпе
- Выбор оптимальной концентрации изоцианатного отвердителя для эпоксидной смолы Э-41 — Л. М. Виноградова, Г. И. Крус, Т. Н. Гуревич, А. Т. Санжаровский
- Стойкость эпоксидных покрытий к эрозийному изнашиванию — З. П. Грозинская, А. А. Биттер, Н. Г. Васильева, П. И. Zubov
- Улучшение защитной способности лакокрасочных покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена — В. В. Обносков, Ц. Б. Айзенфельд, Л. С. Батурина, Г. С. Гольдин, В. Э. Михлин
- Оценка устойчивости лакокрасочных покрытий к световому старению по их оптическим свойствам — Е. А. Каневская, А. М. Щепилов, А. И. Юхтина, П. И. Zubov
- Формирование лаковой пленки при отделке деревянных деталей методом окунания — С. В. Родионов, Л. В. Головач
- Влияние тиксотропных добавок на изменение свойств хлоркаучуковых эмалей при длительном хранении — Н. С. Бендукидзе, Т. А. Амфитеатрова, С. В. Якубович, В. С. Маркина
- Повышение стойкости покрытий из фторопласта-3 — Д. А. Родченко, В. А. Белый

## Радиационная химия и технология

- Фторопластовые покрытия для защиты лабораторного оборудования при работе с радиоактивными веществами — И. И. Шигорина, Б. Н. Егоров, В. Г. Шигорин

## Методы контроля, анализа и испытаний

- Хроматографический анализ таллового масла — А. С. Фомин, М. И. Архипов

- Сравнительная оценка методов определения укрывистости — П. И. Ермилов, Е. П. Третьякова, Л. А. Шаброва 40
- Определение прочности связи покрытий со сталью неразрушающим методом — А. И. Красильщиков, Г. Я. Лозовик, Ц. Б. Айзенфельд, С. И. Хархардин 42
- Метод определения твердости лакокрасочных покрытий по глубине внедрения индентора при малых нагрузках — Н. Г. Глонти, А. А. Зотов 44
- Экстракционно-фотометрический метод определения примеси железа в пигментной двуокиси титана — К. И. Банюкина, А. В. Жолнин 45
- Хроматографический анализ спиртовых компонентов алкидных и полиэфирных смол — В. И. Луцкий, В. Р. Злобина, В. Г. Гомозова 46
- Оборудование, механизация и автоматизация**
- Рациональная технология диспергирования пигментов в системе дисольвер — бисерная мельница — Б. И. Бунцельман, Ю. М. Бродский 47
- Расчет сушильных установок с газовыми топочно-очистными устройствами — Э. В. Сенькевич 49
- Технические решения линий окраски металлоконструкций — Н. К. Чепенко, Т. Е. Шимкевич 52
- Обмен опытом**
- Окраска вагонов электропоездов на Московском локомотиворемонтном заводе — А. М. Луковский, В. Н. Шувалов 54
- Об использовании пара в процессе сульфатизации титаносодержащего сырья — А. М. Боброва, В. А. Григорович, В. К. Бронников, Л. П. Мотченко 57
- Опыт применения пленочных испарителей в лакокрасочной промышленности — И. П. Андреев, Н. И. Гельперин, А. С. Туманский, М. Г. Брусиловский, А. Н. Марченко, В. П. Плавник, Т. Е. Попова 60
- Опыт применения эпоксидно-фурфуролового покрытия для защиты бетонных поверхностей — Р. П. Манцевич, А. В. Чернов 61
- Установка термической обработки фляг, обеспечивающая гигиенические условия труда — Ю. М. Куприянов, В. П. Яманин 64
- Нанесение судовых красок на внутреннюю поверхность труб с помощью аппарата ВТ-500/2000 — В. Л. Гоц, Г. А. Полякова, И. А. Числовская, Е. В. Назарова, В. Т. Головин 65
- Уплотнительная мастика для сварных швов — Н. А. Бугай, Н. С. Голубева, Г. С. Землякова 66
- Ответы на вопросы по применению лакокрасочных материалов 66
- Экономика и организация производства**
- Применение матричных методов в автоматизированных системах управления многоассортиментными химическими предприятиями — Б. В. Ермоленко, В. В. Кафаров, Г. Я. Травина, В. И. Спорыхина 67
- Стандарты и ТУ**
- Перечень ТУ и изменений в ТУ на продукцию лакокрасочной промышленности, утвержденных В/О «Союзкраска» в сентябре-октябре 1973 г. 70
- Зарубежная наука и техника**
- Лакокрасочная промышленность в крупнейших капиталистических странах — Р. Б. Горфункель, З. В. Рахлина, Т. Б. Ракузина 71
- Производство двуокиси титана в развитых капиталистических странах — О. А. Садовская, Г. Ю. Гладышев 74
- Способы получения уретановых масел и уралкидов — И. А. Пролина, Ф. Н. Гвоздева 78
- Электростатические распылители с источниками питания пониженного напряжения — С. Д. Корягина, Г. А. Нестеров, М. К. Дубинин 81
- Библиография**
- Литература по лакокрасочным материалам и их применению 84
- Хроника**
- Семинар-совещание по проблемам защиты судов от коррозии и обрастания 88
- Всесоюзный семинар «Окраска по ржавчине» 89
- Всесоюзное научно-техническое совещание «Основные направления использования в различных отраслях народного хозяйства порошковых материалов, технология и оборудование для их нанесения» 90
- Всесоюзное совещание по защите от коррозии строительных конструкций 91
- Конкурсы рабочего мастерства 91



## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Б. Р. Миренский — главный редактор

М. Ф. Сорокин — зам. гл. редактора, С. В. Якубович — зам. гл. редактора

Члены редколлегии: С. И. Борисенко, З. Б. Ветухновский, Е. Н. Владычина, П. И. Зубов, А. Д. Казин, И. А. Курдюмов, Р. Б. Мандель, В. В. Маркелова, В. А. Михайлов, Е. А. Смелов, В. В. Чеботаревский, С. А. Шабанова, В. Ф. Шилов

Научные редакторы О. С. Абрамова и Г. Н. Даражио

Технический редактор В. М. Скитина

|   |                            |                           |                  |                    |
|---|----------------------------|---------------------------|------------------|--------------------|
| Т-01334.  | Сдано в наб. 7/XII 1973 г. | Подп. к печ. 18/I 1974 г. | Усл. печ. л. 12. | Уч.-изд. л. 12,90. |
| Формат бумаги 60 × 90 <sup>1</sup> / <sub>8</sub> . | Тираж 8625 экз.            | Цена 80 коп.              | Заказ 2550.      |                    |

Адрес и тел. ред.: 123022, Москва, Д-22, Звенигородское шоссе, д. 3. 259-64-75

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.  
Москва, изд. «Химия», 1974 г.



КАЗ

Цена 80 коп.

Индекс 70481

## Гамма-реле ГР-7

Гамма-реле ГР-7 предназначено для решения комплексной автоматизации отдельных производственных процессов в машиностроительной, металлургической, химической, легкой, пищевой и других отраслях промышленности.

Прибор может быть использован для автоматической бесконтактной сигнализации заданных уровней жидкости, а также твердых или сыпучих материалов в закрытых емкостях. В гамма-реле ГР-7С датчики предусмотрены для работы во взрывоопасных средах категории ВЗГ.

### Технические и эксплуатационные характеристики

|   |  |
|---|--|
| Радиометрический порог срабатывания (регулируемый), р/сек . . . . .                                       | $(0,5-1,39) \cdot 10^{-6}$               |
| Время срабатывания, сек . . . . .   | $3 \pm 1$                                |
| Время отпускания, сек . . . . .   | Не более 4                               |
| Минимальная кратность ослабления излучения, при котором обеспечивается нормальная работа гамма-реле . . . | 2  |
| Коэффициент гистерезиса (регулируемый) . . . . .  | 0,4—1                                    |
| Источник излучения . . . . .  | Кобальт-60 или цезий-137 (МРТУ 10-57—65) |

Прибор разрешен для эксплуатации Главной Государственной санитарной инспекцией СССР 29 ноября 1966 г.

Заказать гамма-реле ГР-7 или получить о нем более подробную информацию можно в соответствующих территориальных отделениях Всесоюзного объединения «Изотоп» по адресу:

Московское межобластное отделение —  
117261, Москва, В-261, Ленинский просп., 70/11.  
Тел. 130-51-92.

Свердловское межобластное отделение —  
620104, Свердловск, Л-63, ул. Белинского, 143.  
Тел. 22-21-47.

Ленинградское межреспубликанское отделение —  
196002, Ленинград, Ф-2, Загородный просп., 13.  
Тел. 12-64-11.

Киевское межреспубликанское отделение —  
252040, Киев, 40, Проспект 40 лет Октября, 94.  
Тел. 20-30-80.

Ташкентское межреспубликанское отделение —  
700100, Ташкент, 100, ул. Шота Руставели, 45.  
Тел. 55-11-08.

Всесоюзное объединение «Изотоп»: 119146, Москва, Г-146  
1-я Фрунзенская ул., За. Тел. 242-00-80.